

Darstellung und Reaktivität der
ungesättigten Germaniumverbindungen



Chung-Kyun Kim

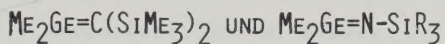
*Les
München
1986*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554616_0049

Darstellung und Reaktivität der
ungesättigten Germaniumverbindungen



Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Chung-Kyun Kim
aus
Kwang-Yang/Süd-Korea

1985

1. Berichterstatter : Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter : Prof. Dr. B. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Feb. 1986

Die Experimente zu vorliegender Arbeit wurden von Dez. 1980 bis Okt. 1985 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. N. Wiberg

durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser Stelle für seinen erfahrenen wissenschaftlichen Rat, seine vielfältigen Anregungen sowie sein lebhaftes Interesse besonders gedankt.

Dank gebührt auch meinen Kollegen von einst und jetzt für ihre kameradschaftliche Hilfsbereitschaft. Die Jahre gemeinsamer Erlebnisse werde ich niemals vergessen.

Allen Institutsangestellten, die mit ihren Messungen die Ergebnisse sichern halfen, sei hier ebenfalls gedankt.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. G. Fischer sowie Dipl.-Chem. E. Kühnel für die mühevollen Korrekturlesung der vorliegenden Arbeit.

Besonders bedanke ich mich beim DAAD für die Gewährung eines Stipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Förderung.

Clemens, Eun-Ju

und

unsere Eltern

Ein Mensch ist in seinem Leben wie Gras,
er blühet wie eine Blume auf dem Felde;
wenn der Wind darüber geht, so ist sie nimmer da,
und ihre Stätte kennet sie nicht mehr.

Psalm 103

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Aufgabenstellung und Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	4
1. Darstellung und Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	4
1.1. Vorbemerkungen	4
1.1.1. Experimentelles	4
1.1.2. Theoretisches	7
1.2. Darstellung des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	7
1.2.1. Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch thermische Salzeliminierung	8
1.2.1.1. Darstellung und Charakterisierung einiger Brommethane $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$	8
1.2.1.2. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit lithiumorganischen Verbindungen	12
1.2.1.3. Erzeugung und Nachweis des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	17
a) Zersetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$)	18
b) Zersetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$)	20
1.2.2. Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch thermische Cycloreversion	21
1.2.2.1. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ als Germaethenquelle	21
1.2.2.2. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ als Germaethenquelle	24
1.2.2.3. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Anthracen}$ als Germaethenquelle	25
1.3. Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	26
1.3.1. Insertionen und (2+2)-Cycloadditionen	26

	Seite
1.3.2. (2+3)-Cycloadditionen	31
1.3.3. (2+4)-Cycloadditionen	35
1.3.3.1. Allgemeines	35
1.3.3.2. (2+4)-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit organischen Dienen	37
a) 2.3-substituierte Butadiene	38
b) 1.4-substituierte Butadiene	41
1.3.3.3. (2+4)-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Heterodienen	44
1.3.3.4. Abschließende Betrachtungen	44
1.3.4. En-Reaktionen	44
1.3.4.1. Allgemeines	44
1.3.4.2. En-Reaktion mit organischen Enen	45
2. Darstellung und Reaktivität von Germa- ketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiR}_3$	49
2.1. Vorbemerkungen	49
2.1.1. Experimentelles	49
2.1.2. Theoretisches	50
2.2. Darstellung von Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N-SiR}_3$	51
2.2.1. Erzeugung von Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N-SiR}_3$ aus Triaza- germacyclopenten durch thermische Cyclo- reversion	52
2.2.1.1. Darstellung und Charakterisierung einiger Triazagermacyclopentene	52
2.2.1.2. Thermolyse von Triazagermacyclopenten	54
2.2.1.3. Erzeugung und Nachweis von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N-SiR}_3$ aus Triazagermacyclopenten	58
2.2.2. Erzeugung von Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N-SiR}_3$ aus Tetraaza- germacyclopenten durch thermische Cyclore- version	59

	Seite
2.2.2.1. Darstellung und Charakterisierung einiger Tetraazagermacyclopentene	59
2.2.2.2. Thermolyse von Tetraazagermacyclopenten	60
2.2.2.3. Erzeugung und Nachweis von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiR}_3$ aus Tetraazagermacyclopenten	64
2.3. Reaktivität der Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiR}_3$	65
2.3.1. Insertionen und (2+2)-Cycloadditionen	66
2.3.2. (2+2)-Cycloadditionen	69
2.3.3. (2+4)-Cycloadditionen	69
2.3.4. En-Reaktionen	70
 C. Experimenteller Teil	
1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	71
1.1. Arbeitsmethoden	71
1.2. Meßmethoden	72
1.3. Analysenmethoden	73
2. Ausgangssubstanzen	73
2.1. Handelspräparate	73
2.2. Literaturpräparate	73
2.3. Darstellung von $\text{Me}_2\text{GePhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	74
3. Beschreibung der Versuche	
Vers. 1 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GePhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Br_2	76
2 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AgF	77
3 u. 4 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ROAg ($\text{RO} = \text{P}(\text{O})\text{Ph}_2, \text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$)	79
5 - 7 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RONa ($\text{RO} = \text{MeO}, \text{PhO}, \text{PhS}$)	81
8 u. 9 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ROH ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2, \text{C}_6\text{F}_5$)	85

10 - 18	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi bzw. PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindungen ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SPH},$ $\text{O}_2\text{PPh}_2, \text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2, \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2, \text{OC}_6\text{F}_5$)	Seite 88
19	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{BuLi}$ (1:2)	94
19a	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi (1:2)	96
19b	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{BuLi}$ (1:2)	98
20 u. 21	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Alkoholyse des Produkts mit ROH ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$)	100
22	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Methanolyse des Produkts	103
23	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$	105
24	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von DMB	105
25	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von DMB	110
25a	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegen- wart von DMB	111
26	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Gegenwart von DMB	112
27	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegen- wart von Buta-1.3-dien	113
28	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegen- wart von Buta-1.3-dien	115
29	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Mg in Gegen- wart von Buta-1.3-dien	117

	Seite
30 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Mg in Gegenwart von DMB	117
31 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von 2-Methylbuta-1.3-dien	118
32 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Propen	128
33 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von i-Buten	130
34 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Mg in Gegenwart von i-Buten	134
35 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von N_2O	136
36 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Acetonitril	138
37 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$	140
38 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei -20°C	141
38a Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei -78°C	144
39 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von MeOH	145
40 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von DMB	145

	Seite
41 a u. b Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Benzol bzw. Et_2O	146
41 c - e Kinetik der Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von DMB (41c), MeOH (41d), $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (41e)	147
42 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$	149
43 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von 2-Methylbuta-1.3-dien	151
44 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Buta-1.3-dien	152
45 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Anthracen	153
46 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von trans,trans-Hexa-2.4-dien	154
47 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von cis,trans-Hexa-2.4-dien	158
48 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von trans-Penta-1.3-dien	164
49 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von cis-Penta-1.3-dien und Anthracen	169
50 - 56 Zusammenfassung der Konkurrenzversuche mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ als Germaethenquelle	171
57 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Dimethylethylamin bei RT	174
58 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeOPhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Pyridin	175

	Seite
59 Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Methylvinylether	176
60 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Methylvinylether	177
61 Kinetik des Zerfalles der Verbindung $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $+10^\circ\text{C}$	179
61a Kinetik des Zerfalles der Verbindung $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien bei -40°C	180
62 Kinetik des Zerfalls der Verbindung $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $+70^\circ\text{C}$	181
62a Kinetik des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien bei $+35^\circ\text{C}$	182
62b Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	183
63 - 70 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Aziden RN_3 ($\text{R} = ^t\text{Bu}, \text{Me}_3\text{Si}, ^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2, \text{Ph}_3\text{Si}, ^t\text{Bu}_3\text{Si}$)	184
70a Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegen- wart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei -10°C mit anschließender Thermolysekinetik der Verbindung (II-8) bei 0°C	196
70b Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit BuLi und Thermolyse der Verbindung (II-8) in Gegenwart von EtMe_2N	198

	Seite
71 u. 72 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	199
73 u. 74 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-1)	201
75 - 79 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2)	204
80 - 83 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (R = $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-3), $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-4))	210
84 - 86 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)-aminodimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-5)	214
87 - 89 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)-aminodimethylgermyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-6)	219
90 - 93 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-triphenylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-7)	221
94 Thermolyse von Bis{4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopentenyl-(3)}-dimethylsilan (II-10)	226
95 - 96 Thermolyse von 3-Azidodimethylsilyl-4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-9)	229
97 - 106 Kinetik des Zerfalls von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Et_2O bzw. Benzol (R = ^tBu (II-1), Me_3Si (II-2), $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-3), $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-4), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-5))	231
107 - 109 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2) in Gegenwart von Trimethylsilylazid	236

- 110 - 113 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(tri-methylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Gegenwart von Aziden RN_3 ($R = {}^tBuMe_2Si$, ${}^tBu_2MeSi$, Ph_3Si , $(Me_3Si)_2NSiMe_2$) 240
- 114 Umsetzung von $Me_2GeBrCBr(SiMe_3)_2$ mit BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Tri-tert.-butylsilylazid 246
- 115 - 118 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Gegenwart von tert.-Butylazid ($R = Me_3Si$, ${}^tBuMe_2Si$, ${}^tBu_2MeSi$, $(Me_3Si)_2N-GeMe_2$) 249
- 119 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-29) 253
- 120 u. 121 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-R.R-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-13) ($R = {}^tBuMe_2Si$, ${}^tBu_2MeSi$, $(Me_3Si)_2NSiMe_2$) 257
- 123 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-36) 259
- 124 - 132 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(tri-methylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von $Me_3Si-N=CPh_2$ ($R = Me_3Si$, ${}^tBuMe_2Si$, ${}^tBu_2MeSi$, $(Me_3Si)_2NSiMe_2$, $(Me_3Si)_2N-GeMe_2$) 262
- 133 - 137 Kinetik des Zerfalles von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von $Me_3Si-N=CPh_2$; ($R = Me_3Si$, ${}^tBuMe_2Si$, ${}^tBu_2MeSi$ und $(Me_3Si)_2NSiMe_2$) 271
- 138 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-3-di-tert.-butylmethylsilyl-1.2.3.4-triazagermacyclopenten(II-4) in Gegenwart von MeOH 273

- 139 - 146 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien ($R = \text{Me}_3\text{Si}, {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$) 274
- 147 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) in Gegenwart von Cyclopentadien 280
- 148 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von i-Buten 283
- 149 - 150 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von Aceton 286
- 151 - 154 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von i-Propanol ($R = \text{Me}_3\text{Si}, {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$) 289
- 155 - 156 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von Benzophenon 293
- 157 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-trimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-28) 297
- 158 Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-tert.-butyldimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-33) 298

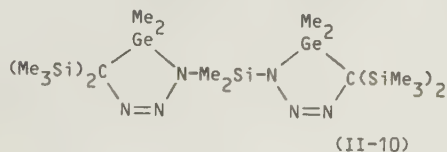
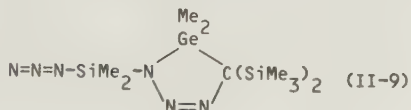
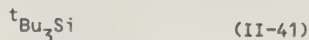
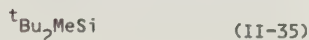
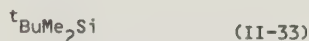
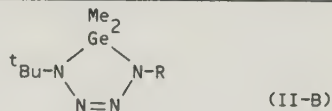
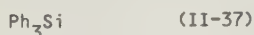
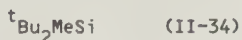
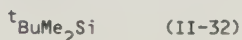
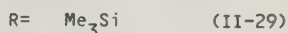
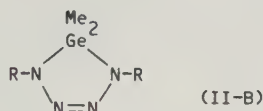
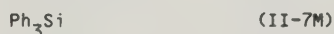
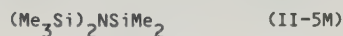
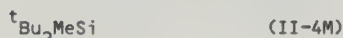
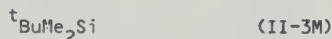
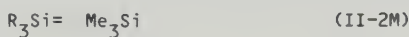
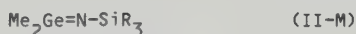
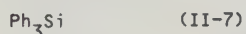
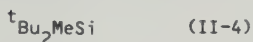
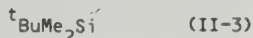
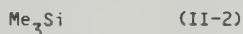
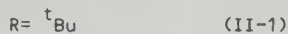
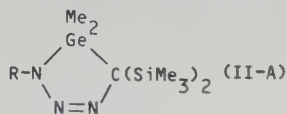
	Seite
159 Thermolyse von 1.3-Bis(trimethylsilyl)-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{Si-N=CPh}_2$ in Triethylamin	299
160 Thermolyse von 1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-bis(trimethylsilyl)-2.4.1.3-diazadigermacyclobutan (II-13) mit 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2)	300
161 Thermolyse von 4.4-Dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-3-di-tert.-butylmethylsilyl-1.2.3.4-Triazagermacyclopenten (II-4) in Gegenwart von Methylvinylether	301
D. Zusammenfassung	302
E. Literaturverzeichnis	310
F. Anhang	C1
G. Lebenslauf	

Schema: 1	Darstellung von $\text{Me}_2\text{GeXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	Seite 9
2	Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	27
3	Thermolyse von Triaza- bzw. Tetraazagerma- cyclopenten mit stickstoffgebundenen Me_3Si -Gruppen	63
4	Reaktivität der Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	66
Tab.: 1.	Darstellung sowie Kenndaten von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeXCY}(\text{SiMe}_3)_2$	10
2.	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi bzw. BuLi in Et_2O	15
3.	Zersetzung von Germaethenquellen in An- wesenheit von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien	23
4.	Kenndaten synthetischer Triazagermacyclopentene (II-A)	53
5.	Kinetik des Zerfalles von Triazagermacyclopenten in Et_2O und Benzol	58
6.	Kenndaten synthetischer Tetraazagermacyclopentene (II-B)	61
7.	Kinetik des Zerfalles von Tetraazagermacyclopenten in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	65

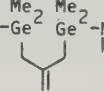
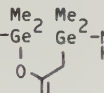
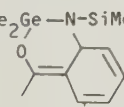
Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

(I-1) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Ph Br	(I-14) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OEt H	(I-24) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH- Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂ H
(I-2) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Br Br	(I-15) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OPh H	
(I-3) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ F Br	(I-16) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}=\text{N}=\text{N}$ Me ₃ SiO SiMe ₃	(I-25) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-
(I-4) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O Br (PhO) ₂ P=O	(I-16a) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O N=N	(I-26) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H N≡C-CH ₂
(I-5) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O Br Ph ₂ P=O		(I-27) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O-CPh ₂
(I-6) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O Br F ₅ C ₆	(I-17) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅	(I-28) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O Ph-C ₆ H ₄
(I-7) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ O Br Cl ₂ H ₃ C ₆	(I-18) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅	
(I-8) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OMe Br	(I-19) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅	(I-29) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅
(I-9) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OPh Br	(I-20) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅ GeMe ₂ (Me ₃ Si) ₂ CH	(I-30) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅
(I-10) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ SPh Br		(I-31) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅
(I-11) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (Me ₃ Si) ₂ C-GeMe ₂	(I-21) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ C ₆ H ₅	(I-32) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-
(I-12) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Bu Br	(I-22) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-	(I-33) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-
(I-13) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OMe H	(I-23) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-	(I-34) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H CH=CH-

(I-35) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	(I-45) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	(I-M) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
(I-36) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$		
(I-37) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{tBu} \quad \text{Br} \end{array}$		
(I-38) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	(I-Li) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{Li} \end{array}$ X = Ph (I-1Li) Br (I-2Li) F (I-3Li) OP(O)(OPh)₂ (I-4Li) OP(O)Ph₂ (I-5Li) OC₆F₅ (I-6Li) OC₆H₃Cl₂ (I-7Li) OMe (I-8Li) OPh (I-9Li) SPh (I-10Li)	
(I-39) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$		
(I-40) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{CPh}_2 \end{array}$		
(I-41) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$		
(I-42) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Ph}-\text{N}-\text{CPh}_2 \end{array}$	(I-Na) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{X} \quad \text{Na} \end{array}$ X = OPh (I-8Na)	
(I-43) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph}-\text{N} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$		
(I-44) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	(I-47) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{tBu} \quad \text{H} \end{array}$	(I-20a) $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$



$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{N}-\text{GeMe}_2 \end{array} \quad (\text{II-D})$ R = Me_3Si (II-13) $\text{}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-16) $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-17) $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ (II-18) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-19) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$ (II-20) Ph_3Si (II-21)	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \\ \text{N}-\text{GeMe}_2-\text{N}=\text{CPh}_2 \\ \\ \text{R}_3\text{Si} \end{array} \quad (\text{II-K})$ $\text{R}_3\text{Si} = \text{Me}_3\text{Si}$ (II-40) $\text{}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-41) $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-42) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-43) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$ (II-44)
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiPh}_3 \\ \quad \\ \text{PhMe}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiPh}_2 \end{array} \quad (\text{II-22})$ $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{PhGe}-\text{N}-\text{SiPh}_2 \\ \quad \\ \text{Ph}_2\text{Si}-\text{N}-\text{GeMe}_2\text{Ph} \end{array} \quad (\text{II-23})$ $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \end{array} \quad (\text{II-25})$ $\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2 \quad \text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N} \end{array} \quad (\text{II-27})$ $\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \quad \text{SiMe}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2 \quad \text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2 \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N} \quad \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \end{array}$	 (II-45)  (II-71)  (II-S)  (II-E) R = Me_3Si (II-46) (II-49) $\text{}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-47) (II-50) $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-48) (II-51) n = 1 : (II-26) n > 2 : (II-70)
$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3)_n \quad (\text{II-14})$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{N}-\text{GeMe}_2 \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \right\}_n \left\{ \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \right\}_n \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \quad (\text{II-15})$ (n = ∞)	

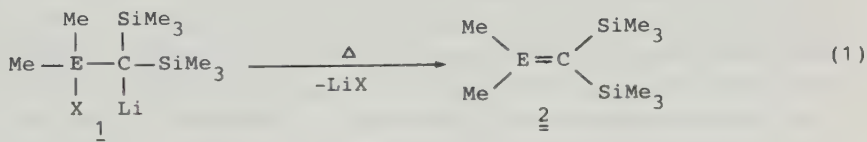
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-66)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}=\text{CPh}_2$ (II-65)
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-52)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} \\ \text{Me}_2 \end{array}$ (II-67)
$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}-\text{Ge}^{\text{Me}_2}-\text{Ge}^{\text{Me}_2}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-53)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \\ \quad \\ \text{PhO} \quad \text{Li} \end{array}$ (II-69)
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-54)	
$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}-\text{Ge}^{\text{Me}_2}-\text{Ge}^{\text{Me}_2}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-55)	
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ OMe (II-57)	(A-1) $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-2) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-3) $^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-4) $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-5) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-6) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-7) $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-8) $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-9) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{GeMe}_2-\underset{\text{SiMe}_3}{\text{N}}-\text{GeMe}_2-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-10) $\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-11) $\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_2-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-12) $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (A-13) $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ OMe (II-58)	
$\text{Me}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Me}$ $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ (II-58) $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-59) $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-60)	
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ O-CPh₂ (II-61)	
$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$  (II-62)	
$(\text{Me}_2\text{Ge}=\text{O})_n$ n=1 (II-63) n>3 (II-64)	

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	Organylrest
X	funktioneller Rest
Me	Methyl
Et	Ethyl
Bu(nBu)	n-Butyl
^t Bu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
M	Metall
E	Element
RT	Raumtemperatur
ND	Niederschlag
Fp.	Festpunkt
Kp.	Kondensationspunkt
Sbp.	Sublimationspunkt
Zers.P.	Zersetzungspunkt
Lsm.	Lösungsmittel
rel.Int.	relative Intensität
$\frac{M}{r}$	relative Molekülmasse
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
MS	massenspektrometrisch
m/z	relative Masseneinheiten
m*	metastabiler Peak
Lit.	Literatur
Kap.	Kapitel
Δ	Wärmezufuhr
hν	photochemisch
DMB	Dimethylbutadien
Et ₂ O	Diethylether
Bz	Benzol
Pe	Pentan

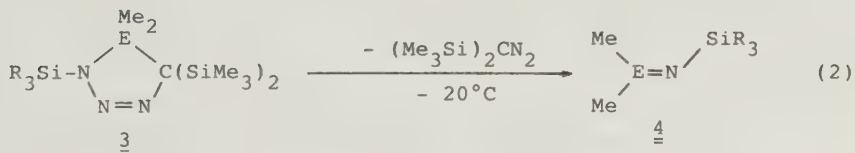
A. AUFGABENSTELLUNG UND EINLEITUNG

Nach den Arbeiten von G.Preiner¹⁾ erzeugt man das - nur als reaktive Zwischenstufe beobachtbare^{2,3,4)} -Silaethen 2 (E = Si) mit Vorteil durch thermische Salzeliminierung aus Vorstufen 1 (E = Si) wie folgt:



E = Si; X = TosO	Cl	Br	I	Ph ₂ PO ₄	F
Δ = -110	-100	-80	-50	-10	+10°C

Wie G.Preiner zudem fand⁵⁾ und P.Karampatses eingehend studierte⁶⁾, lassen sich durch Thermolyse von 1 (E = Si) in Anwesenheit von Silylaziden R₃SiN₃ auf dem Wege über [2+3]-Cycloaddukte 3 (1 + R₃SiN₃ → 3 + LiX) Silaketimine 4 (E = Si) als reaktive Zwischenstufen gewinnen:



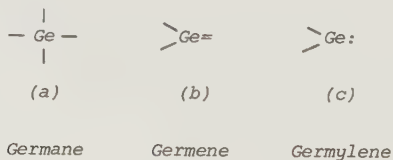
Die Umsetzungen (1) und (2) regten dazu an, auf entsprechenden Wegen die Synthese des Germaethens 2 (E = Ge) sowie von Germaetimininen 4 (E = Ge) zu versuchen. Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, Vorstufen 1 (E = Ge) darzustellen, ihre thermische Zersetzung zu studieren und - möglicherweise gebildetes - Germaethen 2 (E = Ge) kinetisch und chemisch nachzuweisen sowie chemisch zu charakterisieren. Darüberhinaus sollte die Thermolyse von 1 (E = Ge) in Anwesenheit von Silylaziden R₃SiN₃ studiert

und - möglicherweise gebildete - Germaketimine 4 (E = Ge) nachgewiesen sowie chemisch charakterisiert werden.

Wie gefunden wurde, verlaufen die Umsetzungen (1) und (2) in der Tat auch für E = Ge in der gewünschten Richtung. Für Einzelheiten vgl. den nachfolgenden allgemeinen Teil (erster Abschnitt: Untersuchungen in Zusammenhang mit dem Germaethen 2 (E = Ge); zweiter Abschnitt: Untersuchungen in Zusammenhang mit den Germaketiminen 4 (E = Ge)).

Das Germaethen 2 (E = Ge) sowie die Germaketimine 4 (E = Ge) sind Verbindungsbeispiele aus der - zu Beginn dieser Arbeiten noch wenig untersuchten - Klasse der ungesättigten Germaniumverbindungen ("Germene"^{*}), die wie eine Reihe anderer ungesättigter Elementverbindungen (ungesättigte Silicium-, Phosphor-, Schwefelverbindungen usw.) nach der klassischen Doppelbindungsregel⁷⁾ nicht existieren sollten (Regel: Elemente mit einer Hauptquantenzahl >2 sind nicht zur Ausbildung von $P_{\pi}P_{\pi}$ -Bindungen (nicht zu verwechseln mit $P_{\pi}d_{\pi}$ -Bindungen) mit sich selbst

*) "Gesättigte" Germaniumverbindungen mit dem charakteristischen Strukturelement (a) bezeichnet man allgemein als "Germane". "Ungesättigte" Germaniumverbindungen mit dem charakteristischen Strukturelement (b) stellen demzufolge "Germene" dar (nicht zu verwechseln mit "Germylenen" (c)):

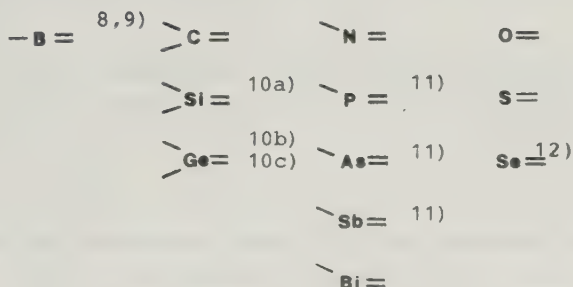


Germene mit den Atomgruppierungen >Ge=C- , >Ge=N- , >Ge=O usw. lassen sich sowohl nach der Ersetzungsnomenklatur als auch nach der substitutiven Nomenklatur benennen¹³⁾:

	>Ge=C-	>Ge=N-	>Ge=O
Ersetzungsnomenklatur	Germaethene	Germaketimine	Germaketone
Substitutive Nomenklatur	Methylengermene	Iminogermene	Oxogermene
	-	Germanimine	Germanone

Wegen der Kohlenstoffanalogie der Germene mit den Alkenen (vgl. vorliegende Dissertation) wird nachfolgend die Ersetzungsnomenklatur genutzt.

oder anderen Elementen fähig). Im Laufe der Jahre wurden jedoch in zunehmendem Maße Ausnahmen von dieser Regel aufgefunden. So ist lange bekannt, daß Schwefel aus der zweiten Achterperiode bereitwillig $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen zu Kohlenstoff ausbildet (vgl. CS_2), während andererseits Bor und Beryllium aus der ersten Achterperiode keine besondere Tendenz zur Ausbildung derartiger Bindungen zeigen. Tatsächlich ist es erst in jüngster Zeit gelungen, $p_{\pi}p_{\pi}$ -ungesättigte Borverbindungen zu erzeugen^{8,9)}. Letztere stellen reaktive, nur unter besonderen Bedingungen isolierbare Stoffe dar. Sie gleichen in dieser Beziehung einer Reihe - ebenfalls erst in jüngerer Zeit bekannt gewordener - $p_{\pi}p_{\pi}$ -ungesättigter Elementverbindungen mit Elementen aus höheren Achterperioden^{10,11,12)}. Von folgenden Nicht- und Halbmetallen konnten bisher Verbindungen mit $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsbeziehungen erzeugt und zum Teil auch isoliert werden:



Abgesehen von wenigen Ausnahmen (z.B. CO_2 , N_2), sind alle $p_{\pi}p_{\pi}$ -ungesättigten Elementverbindungen thermodynamisch gegen Polymerisation instabil (vgl. Polyethylenbildung aus Ethylen): Element-Element-Gruppierungen mit $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen gehen unter Energiegewinn in σ -Bindungen über, es sei denn, sie würden zusätzlich - wie etwa im Falle des Benzols - stabilisiert. Zum Unterschied von den ungesättigten Verbindungen der schwereren Elemente der 4.Hauptgruppe (Si, Ge) sind aber die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen kinetisch bezüglich einer Polymerisation stabil. Die oben erwähnte Doppelbindungsregel hat hier also keine thermodynamischen, sondern kinetische Ursachen.

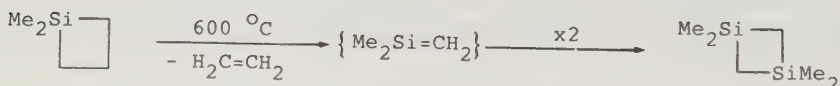
B. ALLGEMEINER TEIL

1. DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT DES GERMAETHENS $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

1.1. Vorbemerkungen

1.1.1. Experimentelles

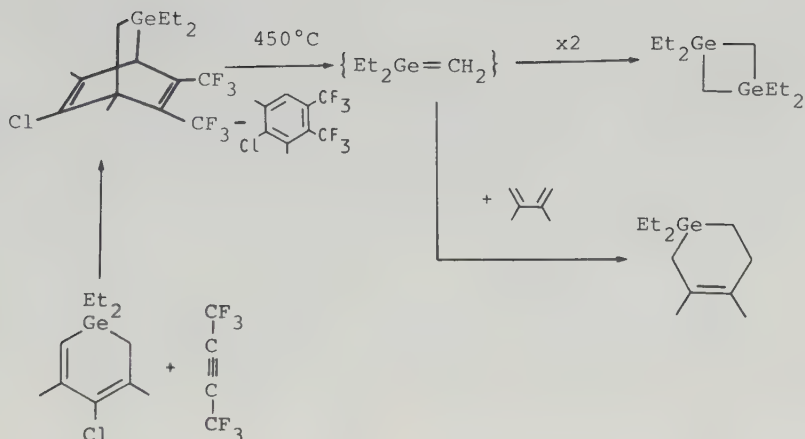
Im Jahre 1966 gelang es einer russischen Arbeitsgruppe¹⁴⁾ erstmals, ein Silaethen kinetisch und chemisch nachzuweisen und zwar bildet sich Dimethylsilaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ als reaktives Zwischenprodukt der zu Ethylen und 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan führenden Gasphasenpyrolyse von 1.1-Dimethylsilacyclobutan bei 600°C:



Die gleiche russische Arbeitsgruppe versuchte dann im Jahre 1970 erstmals - doch leider erfolglos - die Erzeugung eines Germaethens auf analogem Wege¹⁵⁾: Die Gasphasenthermolyse von 1.1-Dimethylgermacyclobutan führt bei 600°C unter Propeneliminierung bevorzugt zu Dimethylgermylen als reaktivem Zwischenprodukt:

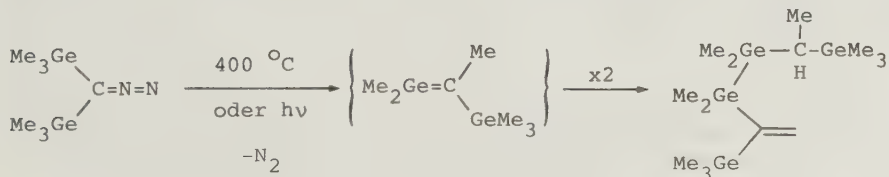


Die erstmalige Erzeugung eines Germaethens gelang dann T.J.Barton et al. im Jahre 1973 durch Gasphasenthermolyse des [2+4]-Cycloaddukts aus Bis(trifluormethyl)acetylen und einem Germacyclohexadien-Derivat bei 450°C; das hierbei als reaktive Zwischenstufe entstehende Diethylgermaethen $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ dimerisiert sich in Abwesenheit eines Fängers und läßt sich in Anwesenheit von 2.3-Dimethylbutadien unter Bildung des [2+4]-Cycloaddukts abfangen¹⁶⁾:

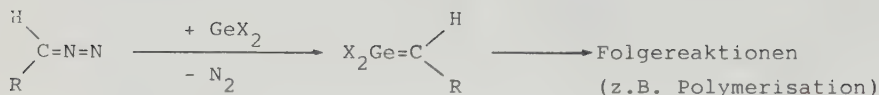


In analoger Weise konnte 1981 auch das Dimethylgermaethen hergestellt werden¹⁷⁾. Bezüglich weiterer Möglichkeiten zur Synthese des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Cycloreversion vgl. Kap.1.

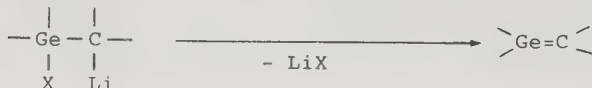
Einen weiteren Zugang zu einem Germaethen fanden - gestützt auf Untersuchungen von M.Jones et al.³⁰⁾ - T.J.Barton et al. 1980 in der Thermolyse bei (400 °C) bzw. der Photolyse von Bis(trimethylgermyl)diazomethan¹⁸⁾; das erzeugte, reaktive Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CMe}(\text{GeMe}_3)$ stabilisiert sich in diesem Falle nicht durch Dimerisierung, sondern offensichtlich durch En-Reaktion, bei der das Germaethen sowohl als En-Komponente als auch als Enophil wirkt:



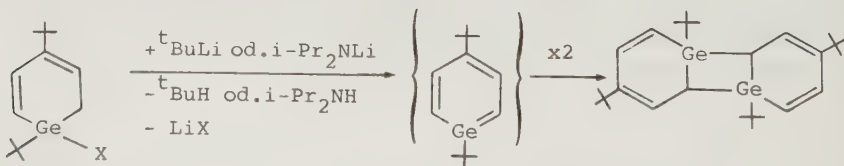
Auch die Umsetzung geeigneter Diazomethan-Derivate mit Germylenen führt zu Germaethenen als reaktive Zwischenstufen, wie J.Satge et al. 1980 nachwiesen (R z.B. C00Et ; $\text{GeX}_2 = \text{GePh}_2$, GePhCl , GeF_2)¹⁹⁾:



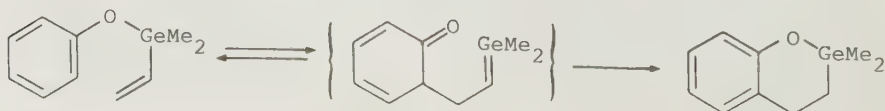
Der Nachweis des Intermediats erfolgte durch Abfangreaktionen mit MeOH, PhCH=NO-Ph, PhNO, PhCHO. Als weitere Methode zur Generierung von Germaethenen sei schließlich die - bereits eingangs (Kapitel A) angedeutete - thermische Salzeliminierung erwähnt:



Die Möglichkeit zur Erzeugung von Germaethenen auf diesem Wege wurde erstmals von D.Seyferth et al.²⁰⁾ im Jahre 1976 diskutiert. Sie läßt sich, wie nachfolgend geschildert wird, mit Vorteil zur Generierung des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nutzen und verhalf auch zur erstmaligen Erzeugung eines Germabenzols als reaktive Zwischenstufe durch G.Märkl et al.²¹⁾:

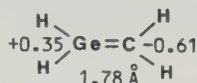
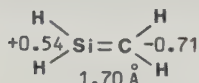


In Anwesenheit von 2.3-Dimethylbutadien bildet sich ein [2+4]-Cycloaddukt des Germabenzols. Schließlich soll, wie 1981 durch G.Bertrand et al. bekannt gemacht wurde, ein Germaethen als Zwischenstufe der thermischen Umlagerung von Allylgermylarylethen auftreten (Umlagerung vom Claisen-Typ)²²⁾:



1.1.2. Theoretisches

Gemäß ab initio Kalkulationen^{10b,24)} ist Germaethen $\text{H}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ wie Silaethen²⁵⁾ planar gebaut. Die Verkürzung der GeC-Doppelbindung gegenüber einer GeC-Einfachbindung (1,95 Å) beträgt ca. 0,15 Å (im Falle von SiC ca. 0,17 Å). Das ungesättigte Germaniumatom ist positiv, das ungesättigte Kohlenstoffatom negativ polarisiert; der berechnete Ladungsunterschied (0,96) ist - entsprechend der verglichen mit Silicium höheren Allred-Rochow-Elektronegativität von Germanium - kleiner als der berechnete Ladungsunterschied im Falle von Silaethen (1,25):



Das aus dem Germaethen durch 1,2-Wasserstoffumlagerung erhältliche Methylgermylen ($\text{H}_2\text{Ge}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{HGe}-\text{CH}_3$) soll - laut ab initio Kalkulationen²⁴⁾ - um ca. 60 kJ/mol energieärmer sein ($\text{HSi}-\text{CH}_3$ ist nach Berechnungen energiegelich bzw. energiereicher als $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ ^{26a)}).

1.2. Darstellung des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

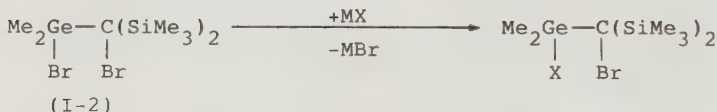
Wie sich im Laufe der Untersuchungen ergab, läßt sich das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ analog dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾ durch thermische Salzeliminierung aus Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ gewinnen (vgl. Gl. (1) auf S. 1). Die Ergebnisse sind in nachfolgendem Unterkapitel 1.2.1. beschrieben. Darüberhinaus kann $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - ebenfalls analog $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾ - über Cycloreversionsreaktionen von Cycloaddukten der ungesättigten Germaniumverbindung mit Benzophenon, N-Trimethylsilyl-benzophenonimin sowie Anthracen erhalten werden (vgl. Unterkapitel 1.2.2.).

1.2.1. Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch thermische Salz-eliminierung

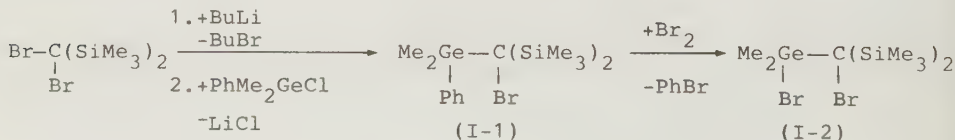
Da sich die germlyl- und silylgruppenhaltigen Brommethane $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit lithiumorganischen Verbindungen leicht in die Lithiumorganyle $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ umwandeln lassen, welche ihrerseits im Sinne der Gleichung (1) (S. 1) unter LiX -Eliminierung zerfallen können, stellen erstere Verbindungen wichtige Zwischenprodukte auf dem Wege zum Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dar.

1.2.1.1. Darstellung und Charakterisierung einiger Brommethane $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ entstehen leicht aus der Dibromverbindung $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ nach der "Silbersalzmethode"²⁷⁾ ($\text{M} = \text{Ag}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{Ph}_2\text{PO}_3$; vgl. Tab. 1).

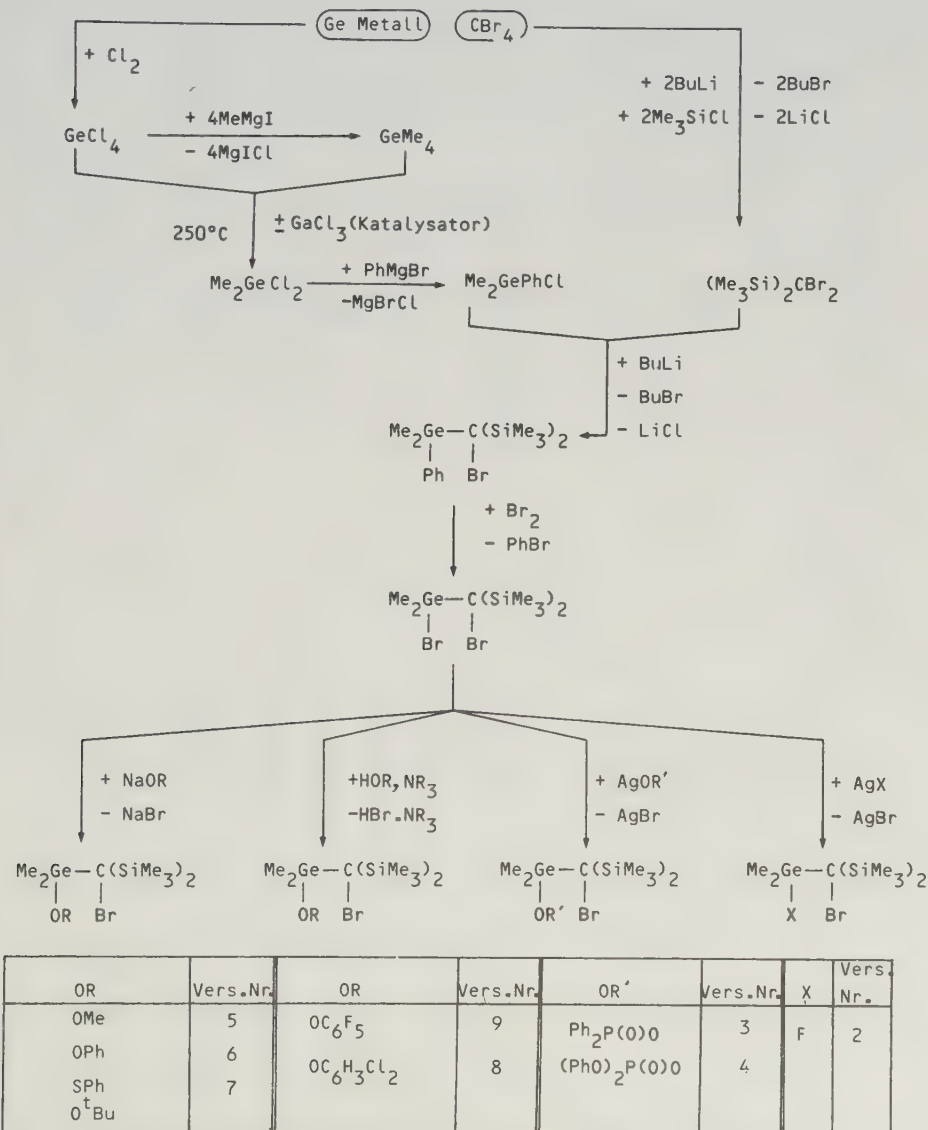


Darüberhinaus läßt sich das germaniumgebundene Brom in bekannter Weise²⁸⁾ auch durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Alkalimetallsalzen ($\text{M} = \text{Na}$ und $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SPh}$ bzw. $\text{M} = \text{Li}$ und $\text{X} = \text{Bu}, \text{Ph}$; vgl. Tab. 1) oder mit Säuren ($\text{M} = \text{H}$ und $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2, \text{OC}_6\text{F}_5$; vgl. Tab. 1) in Anwesenheit von Triethylamin als Fänger für den entstehenden Bromwasserstoff gegen X austauschen. Die Verbindung $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ist ihrerseits gemäß



aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ und PhMe_2GeCl zugänglich (Versuch 1). Letztere beiden Substanzen werden hierbei aus CBr_4 , BuLi und Me_3SiCl bzw. aus Ge , Cl_2 , MeI , PhBr und Mg synthetisiert. Schema 1 (nächste Seite) faßt das Besprochene nochmals zusammen.

Schema1: Darstellung von $\text{Me}_2\text{GeXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$.



Tab. 1: Darstellung sowie Kenndaten von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX-CY}(\text{SiMe}_3)_2$

Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂ X Y			Darstellung	Schmp./sdp. ¹ H-NMR-Spektren (Lsm.: Et ₂ O)					Vers.-
Verb.-			(Ausb.%)						Nr.
Nr.	X	Y		°C	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	X	Y	
I-3	F	Br	I-2 + AgF (62%)	138/50	23.0(d) J=0.7	62.9(d) J=5.9	-	-	2
	Cl	Br	*						Lit.32)
I-2	Br	Br	I-1 + Br ₂ (88%)	191/120 (Zers.)	28.5	93.1	-	-	1
I-8	OMe	Br	I-2 + MeONa (78%)	-/50	20.9	49.8	309.1	-	5
I-37	O ^t Bu	Br	I-2 + ^t BuONa (60%)	-/-	23.1	57.6	109.1	-	5-7
I-9	OPh	Br	I-2 + PhONa (92%)	-/80	28.8	60.7	648(m)	-	6
I-7	OC ₆ H ₃ Cl ₂	Br	I-2 + HOC ₆ H ₃ Cl ₂ (90%)	59/120	31.7	67.1	648(m)	-	8
I-6	OC ₆ F ₅	Br	I-2 + HOC ₆ F ₅ (84%)	-/95	29.2	66.6(t, J=1.5)	-	-	9
I-10	SPh	Br	I-2 + NaSPh (84%)	-/100	29.2	46.8	639(m)	-	7

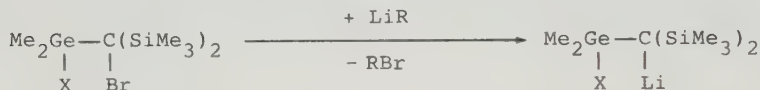
Tab. 1: Darstellung sowie Kenndaten von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ (Fortsetzung)

$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ X Y		Darstellung		Schmp./sdp. $^1\text{H-NMR-Spektren (Lsm.: Et}_2\text{O)}$					Vers.-	
Verb.-										
Nr.	X	Y	(Ausb.%)	$^{\circ}\text{C}$	Me_3Si	Me_2Ge	X	Y	Nr.	
I-4	Ph_2PO_4	Br	I-2 + AgO_4PPh_2 (100%)	-/-	21.2	77.1	635 (m)	-	3	
I-5	Ph_2PO_2	Br	I-2 + AgO_2PPh_2 (100%)	-/-	21.2	72.2	651 (m)	-	4	
I-12	Bu	Br	I-2 + BuLi (ca. 40%)	-70	19.5	30.7	verd.	-	11a-d	
I-1	Ph	Br	$\text{Me}_2\text{GePhCl} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2 + \text{BuLi}$ (86%)	RT./100	8.3	60.0	650 (m)	-	C. 2.3.	
I-13	OMe	H	I-8 + BuLi + MeOH (100%)	-750	10.7	37.3	300.5	-29.7	22	$\frac{1}{1}$
I-14	OEt	H	I-9 + BuLi + EtOH (79%)	-750	11.2	27.3	verd.	-31.2	20	$\frac{1}{1}$
I-15	OPh	H	I-9 + BuLi + PhOH (100%)	-60	16.8	50.3	605 (m)	-14.2	21	
I-46	Bu	H	I-2 + 2BuLi + MeOH (100%)	-750	9.0	21.4	verd.	-58.9	19a	
I-47	^tBu	H	I-2 + 2 $^t\text{BuLi}$ + MeOH (78%)	-740	11.4	23.6	86.4	-49.5	19b	
I-38	Ph	H	I-1 + BuLi + MeOH	-760	6.8	43.5	641 (m)	-30.9	31	
							662 (m)			
I-8Li	OMe	Li	I-8 + BuLi	-/-	-1.0	39.3	verd.	-	62	
I-9Li	OPh	Li	I-9 + BuLi	-/-	9.2	37.3	-	-	61a	

*) Die Verbindung $\text{Me}_2\text{GeCl}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (entsprechendes gilt wohl für $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$) läßt sich nicht direkt aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ durch Reaktion zunächst mit LiR ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiBr}$), dann mit Me_2GeCl_2 gewinnen ³²⁾. Offenbar reagiert gebildetes $\text{Me}_2\text{GeCl}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in einer Gleichgewichtsreaktion mit noch nicht umgesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiBr}$ unter Li/Br-Austausch, wobei der Gleichgewichtspartner $\text{Me}_2\text{GeCl}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ LiCl eliminiert und dadurch dem Reaktionsgeschehen entzogen wird ³²⁾.

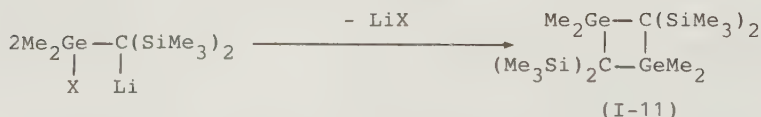
1.2.1.2. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit lithiorganischen Verbindungen

Die in Tab. 1 aufgeführten Brommethane $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ reagieren bei tiefen Temperaturen in Diethylether wunschgemäß mit Butyl- bzw. Phenyllithium (weniger geeignet ist $^t\text{BuLi}$, s. unten) unter Br/Li-Austausch (vgl. Tab. 2)^{*)}:



Es bilden sich farblose, hydrolysierbare, unterschiedlich thermostabile Lithiumverbindungen $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (isoliert mit $\text{X} = \text{OMe}$, OPh , Versuche 61a, 62). Bezügl. der Geschwindigkeit des Br/Li-Austausches im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ vgl. Versuche 10-18^{**)} sowie Lit. 29.

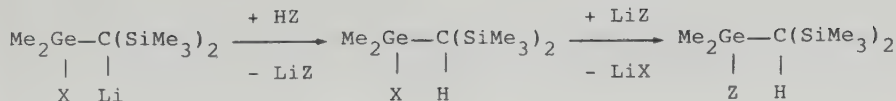
Beim Erwärmen der durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RLi erhaltenen etherischen Reaktionslösungen zersetzen sich die gebildeten Verbindungen $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mehr oder weniger rasch unter LiX -Eliminierung gemäß



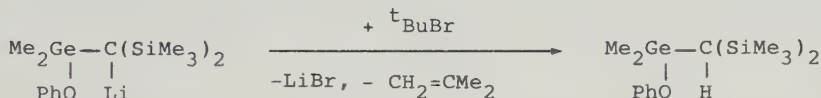
Die Lithiumverbindungen $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ werden durch protonenaktive Substanzen HZ leicht unter Bildung der Verbindungen $\text{Me}_2\text{GeX-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ protolysiert, die ihrerseits mit den hierbei gebildeten Salzen LiZ unter Bildung von $\text{Me}_2\text{GeZ-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ weiterreagieren können:

^{**) PhLi lithiiert rascher als BuLi (Versuche 10 b, c, d)!}

^{*) Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ bilden sich auch durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{GeF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit NaSi^tBu_3 (vgl. Versuch 23) sowie mit Magnesium (vgl. Versuche 29, 30, 34).}

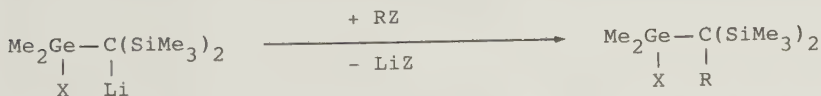


So führt beispielsweise die Alkoholyse von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OPh}, \text{OMe}$) mit Alkoholen ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) zu Verbindungen $\text{Me}_2\text{GeOR-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuche 10b-10e, 20-22, Lit. 28). Des weiteren reagiert Acetonitril mit $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CN})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 36). Auch tert-Butylbromid wirkt gegenüber $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ als Protonierungsmittel (Versuch 19):



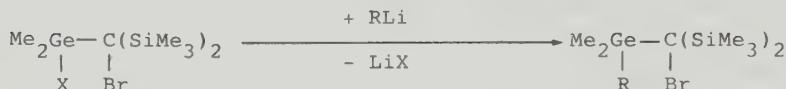
Aus diesem Grunde ist tert.-Butyllithium zur Lithiierung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ weniger geeignet als BuLi oder PhLi ; denn das im Zuge des Br/Li -Austausches erzeugte tBuBr vermag dann die beständigeren Germaethenquellen - zumindest teilweise - zu protolysieren (teilweise setzt sich tBuBr auch mit tBuLi um; vgl. Versuch 19). Darüberhinaus kann das gebildete Isobuten mit dem aus $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ erzeugten Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ unter En-Reaktion abreagieren (Versuch 19, Kap.1.3.4.).

Viel langsamer als die Protolyse erfolgt die Alkylierung von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Lit.29):



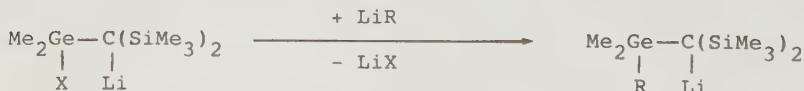
Demgemäß spielt die unerwünschte Butylierung durch das bei der Umsetzung des Brommethans $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi entstehende Butylbromid nur im Falle der vergleichsweise stabilen Lithiumverbindung $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ eine Rolle. Man zieht hier gebildetes BuBr im Hochvakuum ab oder verwendet für die Darstellung der Lithiumverbindung PhLi .

Außer unter Br/Li-Substitution vermögen BuLi und PhLi zusätzlich unter X/R-Austausch zu reagieren:



Das Geschwindigkeitsverhältnis beider Umsetzungen hängt u.a. vom Substituenten X ab: er bestimmt durch seine Sperrigkeit sowie Austrittstendenz die X/R-Substitutionsgeschwindigkeit (vgl. Lit. 29), durch seine elektronische Fernwirkung die Br/Li-Austauschgeschwindigkeit (s.oben). Experimentell wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RLi die Ausbeute an $\text{Me}_2\text{GeR}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ auf Kosten der Ausbeute an $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (genauer: auf Kosten der Ausbeute an $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimerem) für unterschiedliche Substituenten in der Reihe $\text{OMe}, \text{OPh} < \text{SPh}, \text{Ph}_2\text{PO}_2 < \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{OC}_6\text{F}_5, \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 < \text{Br}$ anwächst. Die in Hinblick auf die $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Synthese unerwünschte Nebenreaktion läßt sich durch Arbeiten mit PhLi statt BuLi zurückdrängen (vgl. Tab.2)*). Vorteilhaft ist offensichtlich auch eine möglichst tiefe Reaktionstemperatur sowie eine kleine Reaktandenkonzentration (vgl. Lit.29).

Auch die aus den Brommethanen zugänglichen Lithiumverbindungen $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ vermögen mit Lithiumorganyle RLi unter X/R-Austausch zu reagieren:



Die X-Substitution erfolgt dabei sehr rasch, so daß man auch im Falle der instabilsten Germaethenquellen ausschließlich $\text{Me}_2\text{GeR}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ erhält falls man $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zu einer Lösung der doppelten stöchiometrischen Menge RLi ($\text{R} = \text{nBu}, \text{tBu}$,

*) Das sperrige tBu_3SiNa liefert mit $\text{Me}_2\text{GeF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ kein Substitutionsprodukt (Versuch 23). tBuLi eignet sich aus oben und weiter unten genannten Gründen trotz seiner Sperrigkeit weniger als Lithiierungsmittel. Ideal wäre wohl Me_3SiLi .

Tab. 2 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi bzw. PhLi in Et_2O

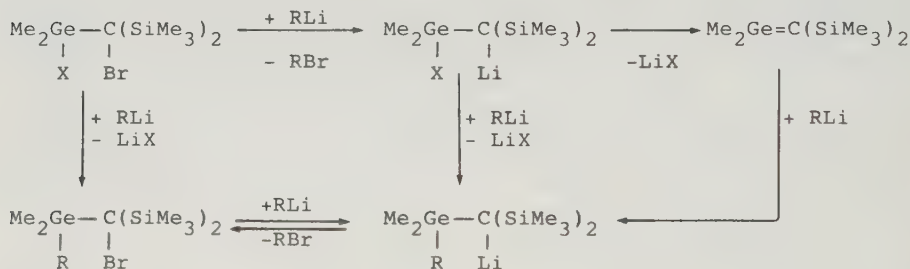
$\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$		Umsetzung mit RLi			% Produkte ^{a)}		Vers.- Nr.
Nr.	X	R	T _{Bildg.}	T _{Zers.} (Zeit ^{b)})	Dimeres	Subst.-Prod.	
I-3	F	Bu	-120°	-110°/ 10 min	61	39	10d-e
		Ph	-120°	-110°/ 10 min	79	21	10a-c
I-2	Br	Bu	-120°	-78°/ 10 min	31	69	11e, f
		Ph	-120°	-78°/ 10 min	60	40	11a, b, c', d
I-8	OMe	Bu	-78°	70°/ 1 h	100	0	12, 62
I-9	OPh	Bu	-78°	0°/ 1 h	100	0	13a, 61
I-10	SPh	Ph	-78°	c)	92	8	14
I-7	$\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	Ph	-78°	c)	64	36	17
I-6	OC_6F_5	Ph	-78°	c)	71	29	18
I-5	Ph_2PO_4	Ph	-115°	c)	75	25	15
I-4	Ph_2PO_2	Ph	-78°	c)	90	10	16

a) Mittelwerte (auch aus Zersetzung bei anderen Temperaturen), bezogen auf Dimeres + Subst.-Produkt = 100% (Edukt sowie lithiiertes Edukt bleiben unberücksichtigt).

b) Zeit, die zur Zersetzung der Hälfte des lithiierten Edukts benötigt wird. c) Auf Raumtemperatur erwärmt.

Ph) tropft (Versuche 19a, b, 31). Erfreulicherweise wird in der Regel keine Reaktion der "Lithiumorganylen" $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 = \text{R}'\text{Li}$ mit sich selbst in der oben wiedergegebenen Weise beobachtet. Tatsächlich erfolgt die LiX-Eliminierung intramolekular über $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. 1.2.1.3.).

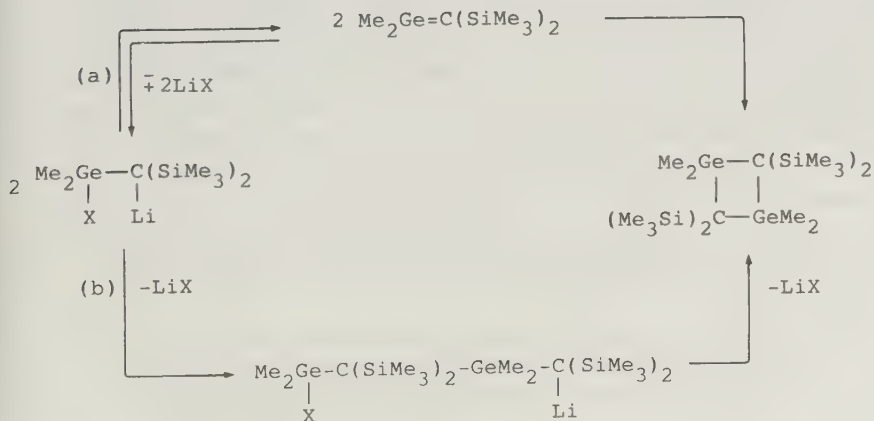
In diesem Zusammenhang sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die aus $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ hervorgehenden X/R-Austauschprodukte $\text{Me}_2\text{GeR-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (R z.B. Bu, Ph) auch auf dem Wege über die Br/Li-Austauschprodukte $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ oder gar über das LiX-Eliminierungsprodukt $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ entstanden sein könnten:



Offensichtlich ist zwar das X/R-Austauschprodukt aus thermodynamischen Gründen vor dem X/Li-Austauschprodukt bevorzugt; es entsteht aber aus kinetischen Gründen langsamer. Infolgedessen bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ zunächst $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in quantitativer Ausbeute. Das Reaktionsgemisch wandelt sich aber bei -78°C langsam in $\text{Me}_2\text{GeBu-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie das Dimere von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ um (vgl. Versuche 13a, 13c). Auch im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = Br und wohl auch F) mit BuLi bildet sich zunächst $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ quantitativ und erst in der Folge $\text{Me}_2\text{GeR-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (vgl. Tab. 2). Dies folgt aus dem Befund, daß die Einwirkung von BuLi auf das Brommethan in Anwesenheit von Silylaziden wie etwa $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ quantitativ - ohne Bildung des X/R-Austauschprodukts - gemäß

1.2.1.3. Erzeugung und Nachweis des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Wie in Kap. 1.2.1.2. besprochen, vermögen Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Hal}$, OR mit $\text{R} = \text{Me}$, Ph , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, C_6F_5 , Ph_2PO_3 , Ph_2PO sowie $\text{X} = \text{SPh}$) mehr oder weniger rasch in LiX und das Digermacyclobutan $(-\text{Me}_2\text{Ge-C}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (I-11) zu zerfallen. Für diesen Zerfall bieten sich insbesondere 2 Reaktionswege an: $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ könnte im Zuge einer intra- bzw. intermolekularen LiX -Abspaltung auf dem Wege (a) über das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. auf dem Wege (b) über $\text{Me}_2\text{GeX-C}(\text{SiMe}_3)_2$ - GeMe_2 - $\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in das Digermacyclobutan übergehen:

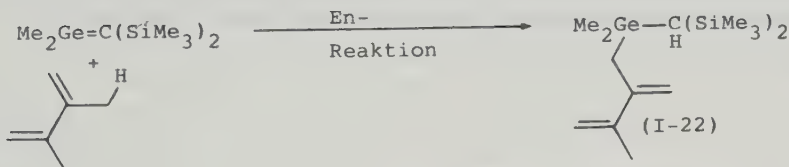
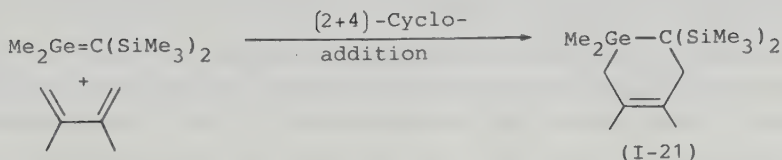


Tatsächlich läßt sich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen als kurzlebige Reaktionszwischenstufe der Zersetzungen von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OMe}, \text{OPh}$) kinetisch und auch chemisch nachweisen.

a) Zersetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$)

Unter der wohl zutreffenden Voraussetzung, daß $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ein reaktives, sich augenblicklich dimerisierendes Zwischenprodukt der $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Zersetzung darstellt und daß eine Rückreaktion mit LiX - wie im Falle $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ wahrscheinlich - unterbleibt, sollte der Zerfall von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. die Bildung des Digermacyclobutans auf dem Wege (a) nach erster, auf dem Wege (b) nach zweiter Reaktionsordnung erfolgen. Tatsächlich zersetzt sich $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) in Diethylether bereits unterhalb -100°C so rasch (Tab. 2), daß keine aussagekräftigen Kinetiken gemessen werden konnten.

Der Zerfall der betreffenden Germaethenquellen erfolgt wesentlich rascher als der Zerfall der entsprechenden Silaethenquellen⁴⁾: Der nach 1.Ordnung erfolgende Zerfall von $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ist bei -78°C , der Zerfall von $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $+10^\circ\text{C}$ nach 1 h erst zur Hälfte abgeschlossen. Für die intermediäre Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) sprechen jedoch Abfangversuche mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (für weitere, $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ beweisende Abfangreaktionen vgl. Kap. 2.2.): Tropft man zu einer Lösung von $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{CH}_2=\text{CMe-CMe}=\text{CH}_2$ in Et_2O bei -40°C PhLi in $\text{Et}_2\text{O}/\text{Benzol}$ ($\text{X} = \text{F}$) oder BuLi in Hexan ($\text{X} = \text{Br}$) (Versuche 24, 25a), so entstehen als Folge des Zerfalls der - durch Br/Li -Austausch zunächst erhaltenen - Verbindungen $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ neben dem Digermacyclobutan I-11 und X/R -Austauschprodukten auch die Verbindungen I-21 und I-22. Die Bildung beider Produkte läßt sich zwanglos über eine [2+4]-Cycloaddition bzw. eine En-Reaktion des Germaethens mit dem Dien interpretieren:



Die Konkurrenzabfangprodukte I-21 und I-22 entstehen darüberhinaus unabhängig von der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{GeX-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$, aber auch $\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}^*)$ oder $\text{X} = \text{F}$ und Na statt Li) oder anderen Quellen für $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. nachfolgendes Kapitel) in gleichem Ausbeuteverhältnis von ca. 10:1^{**}) (Tab.3), ein Ergebnis, das für ein- und dieselbe Zwischenstufe des Zerfalls der verschiedenen Germaethengeneratoren spricht.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Ausbeute an I-21 und I-22 mit steigender Reaktionstemperatur auf Kosten der Ausbeute an Germaethen-Dimerem wächst, wogegen das Ausbeuteverhältnis von I-21 und I-22 wenig temperaturabhängig ist (Tab. 3). Letztere Ergebnisse sprechen für die Bildung von I-21 und I-22 nach dem Muster organischer Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen (die als konzertiert ablaufende Reaktionen gleichermaßen sehr temperaturbegünstigt sind^{59e}) und stützen mithin den vorgeschlagenen Reaktionsablauf über $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.

*) Entsprechendes gilt wohl für den Zerfall von $\text{Me}_2\text{GeX-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2, \text{OC}_6\text{F}_5, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{Ph}_2\text{PO}_2$) im Lsm. Et_2O in Anwesenheit von Dimethylbutadien.

**) Beträgt im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Dimethylbutadien ca. 4:1¹) (Bevorzugung der (2+4)-Cycloadditionen möglicherweise in Folge geringerer Polarität der $\text{Ge}=\text{C}$ -Gruppierung; in gleicher Richtung deutet die höhere (2+4)-Cycloadditionsausbeute bei -78°C : $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ca. 15, $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ca. 50 %.

b) Zersetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$)

Die thermische Zersetzung von $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$) in Diethylether erfolgt auf dem Wege (a) über $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als Reaktionszwischenstufe; denn der Zerfall führt in Anwesenheit von 2.3-Dimethyl-1.3-butadien zu I-21 und I-22 im geforderten Ausbeuteverhältnis (Tab. 3). Auch wird für die Eduktzersetzung in Anwesenheit von Dimethylbutadien 1. Reaktionsordnung aufgefunden (Versuche 61a, 62a):

$$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2: k^{35^\circ\text{C}} = 5.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \tau_{1/2}^{35^\circ\text{C}} = 22.3 \text{ min}$$

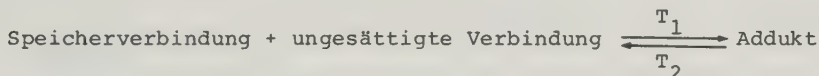
$$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2: k^{-40^\circ\text{C}} = 5.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \tau_{1/2}^{-40^\circ\text{C}} = 21.6 \text{ min}$$

Die als Folge des $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Zerfalls ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$) in Abwesenheit eines Fängers für $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu beobachtende Bildung des Digermacyclobutans I-11 (Ism. Et_2O) erfolgt demgegenüber hier nicht nach 1. Reaktionsordnung (Vers. 61, 62): Mit fortschreitender Reaktion nehmen die Zerfallshalbwertszeiten zu. Dieses Ergebnis läßt sich - unter Berücksichtigung der Abfangversuche mit Dimethylbutadien - damit erklären, daß thermisch aus $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ erzeugtes Germaethen mit LiX unter Rückbildung der Germaethenquelle abreagieren kann. Der Germaethenbildung ist dann ein Gleichgewicht vorgelagert, das sich mit fortschreitender Reaktion (also wachsender LiX -Konzentration) zunehmend auf die Seite der Quelle verschiebt. Damit verringert sich aber die Germaethenkonzentration und als Folge hiervon die Geschwindigkeit der irreversiblen, das Gleichgewicht störenden Germaethen-Dimerisierung.

Der Zerfall der beiden Germaethenquellen erfolgt wesentlich rascher als der Zerfall der entsprechenden Silaethenquellen⁴⁾, die selbst bei 150°C und darüber metastabil sind.

1.2.2. Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch thermische Cycloreversion

Wie dem Vorstehenden zu entnehmen ist, wirken Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ als gute Germaethengeneratoren. In dieser Beziehung gleichen sie den Generatoren $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ für das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾. Beide Quellen ungesättigter Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie als lithiumorganische Verbindungen sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich, d.h. schwer handhabbar sind. Zudem reagieren sie mit vielen Fängern (z.B. MeOH) wie die aus ihnen erzeugbaren ungesättigten Verbindungen bereits selbst. Aus diesem Grunde wurde im Falle des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nach einer Möglichkeit zur Speicherung der ungesättigten Verbindung gesucht. Der Speicher sollte hierbei die ungesättigte Verbindung bei tieferen Temperaturen T_1 unter Verbindungsbildung aufnehmen und bei leicht erhöhten Temperaturen T_2 wieder reversibel abgeben ($T_1 < T_2$):

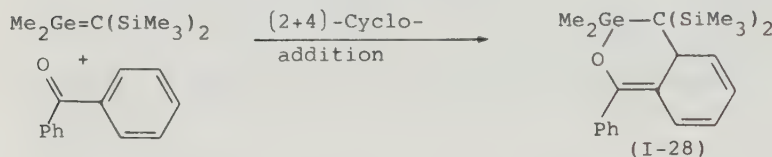
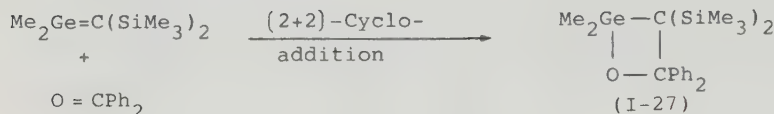


In Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ konnte eine derartige Speicherverbindung aufgefunden werden¹⁾. Noch bessere Speicherwirkung hinsichtlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ weist, wie gefunden wurde¹⁾ N-Trimethylsilylbenzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ auf. Diese Ergebnisse regten dazu an, die Speicherwirkung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ auch hinsichtlich des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu überprüfen (vgl. Kapitel 2.2.1 und 2.2.2.). Darüberhinaus wurde die Speichereffizienz von Anthracen gegenüber $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ studiert (Kapitel 2.2.3.).

1.2.2.1. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ als Germaethenquelle

Beim Vereinigen etherischer Lösungen von $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und Benzophenon bei -20°C bildet sich - nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur - ein Gemisch der Verbindungen I-27 und I-28 im Molverhältnis ca. 1:1 (Versuch 38). Die Bildung beider Produkte läßt sich zwanglos über eine (2+2)- bzw. (2+4)-Cycloaddition des Germaethens mit Benzophenon er-

klären, ein Ergebnis, das den Ergebnissen des Umsatzes von $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C=O}$ entspricht (überwiegende Bildung des (2+4)-Cycloaddukts; untergeordnete Bildung des (2+2)-Cycloaddukts¹⁾):



Bezüglich näherer Einzelheiten vgl. Kap. 1.3.1.

Das gelbe Isomerengemisch zersetzt sich bei leicht erhöhter Temperatur (bei Raumtemp. 30%ige Zersetzung in 3 Tagen). Die Addukte zersetzen sich damit rascher als die entsprechenden Silaethenaddukte $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C=O}^{1)}$. Bei 60°C in Benzol oder Diethylether ist die Thermolyse nach 3 h vollständig (Versuch 41 a,b). Es bildet sich unter Abspaltung von Benzophenon das Dimere I-11 des Germaethens. Daß hierbei die Reaktion über $\text{Me}_2\text{Ge=C}(\text{SiMe}_3)_2$ verläuft, folgt aus der Tatsache, daß in Anwesenheit von Dimethylbutadien (vgl. Versuch 40) das (2+3)-Cycloaddukt (I-21) sowie das En-Reaktionsprodukt (I-22) im geforderten Verhältnis ca. 10:1 entstehen (vgl. Kap. 1.2.1.3, Tab. 3):

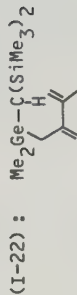
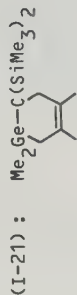
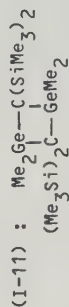
bb. 3 Zersetzung von Germaethenquellen in Anwesenheit von 2.3.-Dimethyl-1.3-butadien
(vgl. hierzu auch Versuch 30)

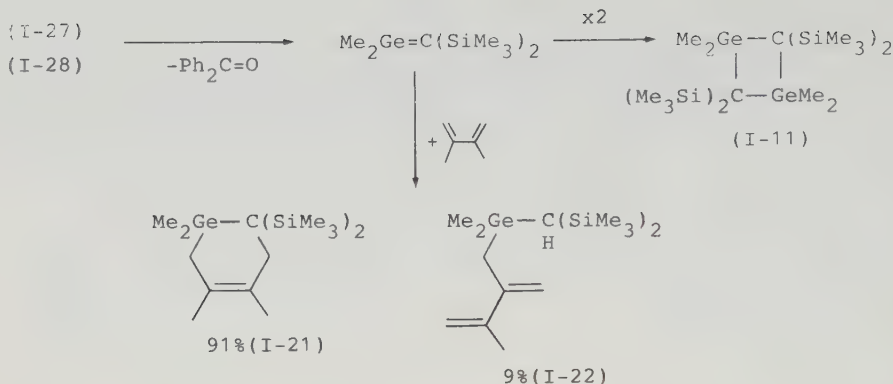
Quelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	Darst. der Quelle Edukte	Zers. d. Quelle		Produkte			
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	mol DMB mol Edukt	% (I-11) a)	% (I-21) a)	% (I-12) (I-1) a) Nr.
$\text{Me}_2\text{GeF-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{GeF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{PhLi}$	-40	-40	10	10	84	47 24
$\text{Me}_2\text{GeBr-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{GeBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{BuLi}$	-40	-40	10	9	84	14 25a
$\text{Me}_2\text{GeOMe-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{GeOMe-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{BuLi}$	-78	+35 ^{b)}	23	0	~90	~10 ^{c)} 0 62a
$\text{Me}_2\text{GeOPh-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{GeOPh-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{BuLi}$	-78	-20	15	4	88	0 25
		-78	-40	15	13	81	0 61a
$\text{Me}_2\text{GeF-CN}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{GeF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Bu}_3\text{SiNa}$	-78	-78	15	45	50	5 0 26
$\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2\text{-xPh}_2\text{CO}$	$\text{Me}_2\text{GeOPh-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Ph}_2\text{CO}$	-20	+60	15	0	91	9 - 40
			+20	30	0	90	10 - 41c

a) Bezogen auf Germaethendimeres + I-21 + I-22 = 100%

b) Erwärmung erst nach Abkondensation des gebildeten Butylbromids

c) Wegen ungünstiger ¹H-NMR-Lagen nicht exakt bestimmbar



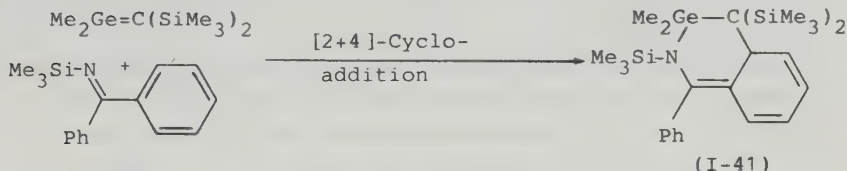
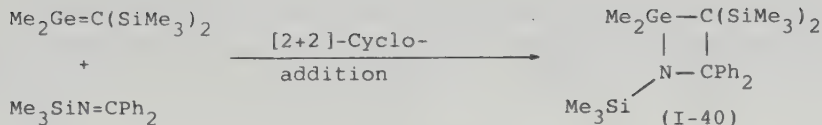


Der Zerfall wird in Abwesenheit eines Fängers zunehmend verzögert (vgl. Kap. 1.2.1.3.b), so daß für diesen kein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung erhalten wird. In Anwesenheit von Dimethylbutadien (Versuch 40c) oder Methanol (Versuch 40d) als Fänger beträgt die Konstante der Zersetzung 1. Ordnung k^{20° ca. $7.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\tau^{20^\circ}_{1/2}$ ca. 16 min. Die Addukte I-27 und I-28 stellen nach dem Gesagten Germaethenquellen dar, die oberhalb Raumtemperatur einsetzbar sind; Benzophenon wirkt gegenüber $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als gut wirksamer Speicher. Die Addukte I-27 und I-28 sind thermolabiler als die entsprechenden Benzophenonaddukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾.

1.2.2.2. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ als Germaethenquelle

Bei der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{GeOPh-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von N-Trimethylsilyl-benzophenonimin bei -20°C bildet sich ausschließlich das Germaethen-Dimere und kein (2+2)-Cycloaddukt I-40 sowie (2+4)-Cycloaddukt I-41 des Germaethens mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Versuch 37). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, bei der die entsprechenden Cycloaddukte in hoher Ausbeute entstehen¹⁾.

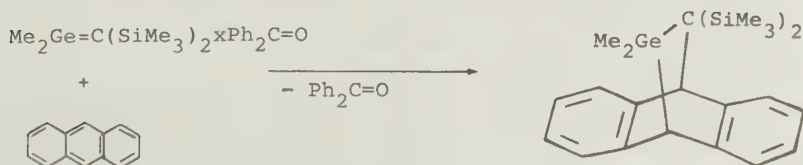
Die 30minütige Thermolyse der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{CO}$ (s.oben) bei 60°C in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ liefert ebenfalls hauptsächlich das Germaethen-Dimere, daneben aber noch in kleinerer Ausbeute Substanzen bei denen es sich laut ¹H-NMR-Spektren um ein Gemisch des (2+2)- sowie (2+4)-Cycloaddukts des Germaethens mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ handeln könnte (Versuch 42):



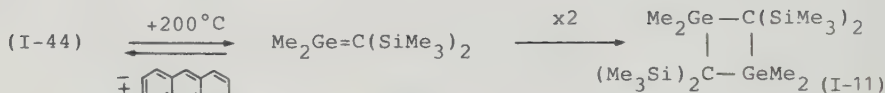
Nach 2stündiger Thermolyse bei 60°C enthält die Lösung nur noch das Germaethendimere, ein Ergebnis, das darauf schließen läßt, daß die Addukte I-40/41 bereits bei 60°C instabil sind und unter Abspaltung des Ketimins $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ in - sich dimerisierendes - $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ übergehen. Die Addukte I-40/41 sind damit instabiler als die entsprechenden Silaethenquellen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)^{30}$. Die Ausbeute an I-40 und I-41 läßt sich durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{CO}$ mit überschüssigem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ bei Raumtemperatur stark erhöhen (Versuch 42a). Die Addukte I-41 und I-40 stellen ähnlich wie die entsprechenden Addukte aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ Quellen für eine ungesättigte Verbindung dar. Bisher fehlt aber noch eine Möglichkeit zur Reinisolierung von I-41 und I-40 in präparativen Mengen (vgl. Versuch 42a).

1.2.2.3. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times$ Anthracen als Germaethenquelle

Bei der einstündigen Zersetzung der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Benzol bei 60°C bildet sich das (2+4)-Cycloaddukt I-44 der Edukte. Die Reaktion verläuft offensichtlich über freies Germaethen (Versuch 45):



Beim Erhitzen von I-44 auf 200°C bildet sich unter Abspaltung von Anthracen das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zurück, das sich zu I-11 dimerisiert:



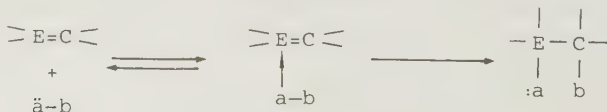
Daß das Germaethen als Reaktionszwischenstufe auftritt, folgt aus dem Befund, daß das Anthracenaddukt mit Dienen zu den gleichen Produkten ([2+4]-Cycloaddukte, En-Reaktionsprodukte) wie andere Germaethenquellen abreagiert (Versuche 47, 49). Somit stellt das Addukt I-44 eine Hochtemperaturquelle für $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dar; Anthracen wirkt gegenüber $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als Speicher. Das Addukt des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Anthracen ist demgegenüber selbst oberhalb 200°C stabil¹⁾.

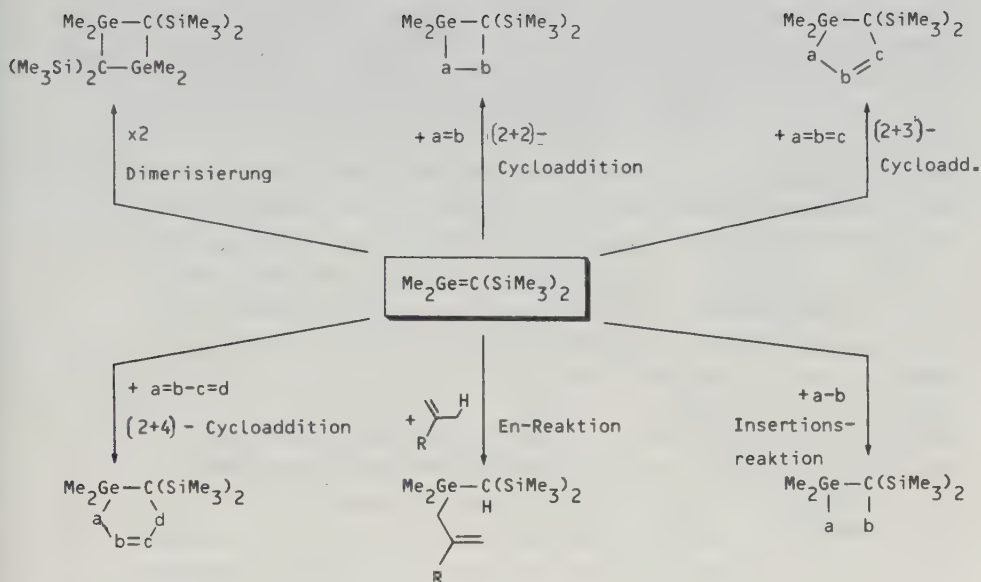
1.3. Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

In analoger Weise wie das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ³⁾ vermag auch das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Einfachbindungssystemen a-b unter Insertion in die ab-Bindung und mit Doppelbindungssystemen a=b, a=b=c oder a=b-c=d bzw. a=b-c-H unter (2+2)-, (2+3)- oder (2+4)-Cycloaddition bzw. En-Reaktion zu reagieren (vgl. Schema 2). Die Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ stellt einen Spezialfall einer (2+2)-Cycloaddition dar.

1.3.1. Insertionen und [2+2]-Cycloadditionen

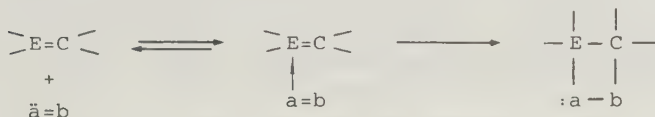
Nach bisherigen Untersuchungen³⁰⁾ vollzieht sich die Insertion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in polare a-b-Bindungen (z.B. RO-H, X-SiR₃) schrittweise. Das Silaethen addiert sich im Regelfall als Lewis-Säure an das elektronegativerere, als Lewis-Base wirkende Atom der a-b-Gruppierung (die Lewis-Base muß freie Elektronen aufweisen) zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt. Letzteres lagert sich zum eigentlichen Insertionsprodukt um (E = Si):





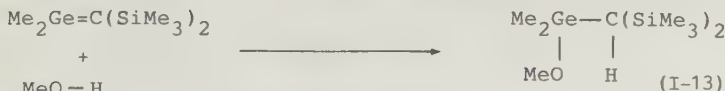
Schema 2. Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.

In analoger Weise verlaufen (2+2)-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ an Doppelbindungssysteme $a=b$ (z.B. $\text{O}=\text{CR}_2$, $\text{RN}=\text{CR}_2$) in der Regel zweistufig ($\text{E} = \text{Si}$):



Insertionen:

Das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt sich, wie gefunden wurde, wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Alkoholen unter Insertion in die OH-Bindung um. Setzt man etwa die Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (Kap. 1.2.1.1.) mit Methanol um, so bildet sich gemäß



$\text{Me}_2\text{GeOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 39). Die Insertion läuft wohl im Sinne obiger Gleichung ab. Leider konnte bisher das Zwischenprodukt der Reaktion durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei Raumtemperatur mit Aminen R_3N ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ oder Pyridin nicht gewonnen werden (Versuche 57, 58). Statt des erwünschten Donoraddukts $\text{D} \rightarrow \text{GeMe}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde stets das Germaethen-Dimere erhalten. Da das entsprechende Trimethylamin-Addukt des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ unter den Darstellungsbedingungen noch leidlich metastabil ist, sind offensichtlich Donoraddukte von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ labiler als solche von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und/oder die Geschwindigkeit der $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimerisierung ist größer als die von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, so daß bereits kleinere Konzentrationen an $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gleichgewicht mit den Donoraddukten für eine rasch erfolgende Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ genügen.

[2+2]-Cycloadditionen:

Für die Vorstellung einer sehr rasch erfolgenden Germaethen-Dimerisierung spricht auch der Befund, daß das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ weniger leicht als das Silaethen zu (2+2)-Cycloaddukten mit ungesättigten Verbindungen $\text{a}=\text{b}$ gemäß obiger Gleichung abreagiert (Ausnahme: $\text{a}=\text{b}$ gleich das Germaethen). So setzt sich etwa $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$) mit Methylvinylether (30facher Überschuß) bei Raumtemperatur nur zu 13% zum (2+2)-Cycloaddukt I-34 neben 87% Germaethen-Dimerem um (Versuch 60):

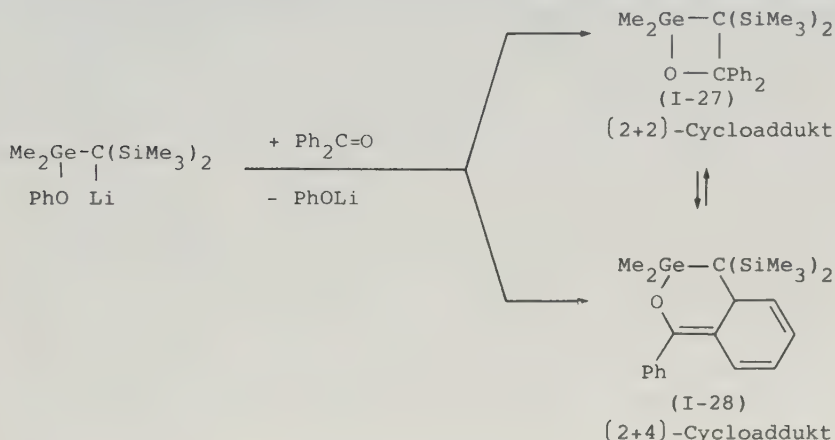


Entsprechend mager verläuft die Reaktion von Methylvinylether (15-facher Überschuß) mit der Germaethenquelle

$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei 60°C (Versuch 59). Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$) setzt sich demgegenüber bei 100°C quantitativ mit Methylvinylether um³⁰⁾.

Im gleichen Sinne setzt sich zum Unterschied vom Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾ das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$) nicht mit N-Trimethylsilyl-benzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ um (Reaktionstemp. -20°C , Versuch 37). [2+2]-Cycloaddition in kleinem Ausmaß (neben [2+4]-Cycloaddition) beobachtet man jedoch, wenn man $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 60°C thermisch aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ erzeugt (wachsende Adduktausbeuten mit zunehmendem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ -Überschuß; vgl. Versuche 42, 42a sowie Kap. 1.2.1.2.).

Zum Unterschied von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ setzt sich Benzophenon mit der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zu den Addukten I-27 und I-28 um (vgl. Versuch 38). Sie können als [2+2]- sowie [2+4]-Cycloaddukte von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ gedeutet werden:

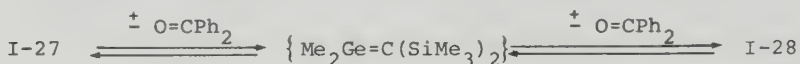


Die Bildung von I-27 und I-28 ließe sich allerdings auch durch direkte Addition von Ph_2CO an die Germaethenquelle unter Zwischenbildung des Addukts $\text{Ph}_2\text{CR-OLi}$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2$) erklären, welches anschließend PhOLi eliminiert. Die bisherigen Befunde sprechen mehr für letzteren Mechanismus (Versuche 38a, 38b)*).

Setzt man $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C mit Ph_2CO um und erwärmt das Reaktionsgemisch auf -40°C , so enthält letzteres laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren 83% Cycloaddukt I-27 und 17% Cycloaddukt I-28 (Versuch 38a). Ersteres Cycloaddukt lagert sich nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur in letzteres Cycloaddukt um, so daß schließlich ein nährungsweise äquimolares Gemisch beider Verbindungen vorliegt. Die Umlagerung dürfte in Analogie

*) Bildung eines roten Komplexes von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und Ph_2CO bei -78°C ; sehr rasche Bildung der Produkte; Bildung bevorzugt des Produkts I-27 statt - wie bei Cycloaddition zu erwarten - von I-28.

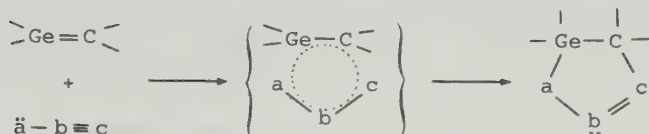
zur entsprechenden Umlagerung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{:Ph}_2\text{CY}$ -Adduk-
ten ($\text{Y} = \text{O}, \text{NSiMe}_3$)⁶⁵⁾ über $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ verlaufen:



Hiernach vermag somit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ unter [2+2]-Cycloaddition mit
 $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu reagieren.

1.3.2. (2+3)-Cycloadditionen ^{*)}

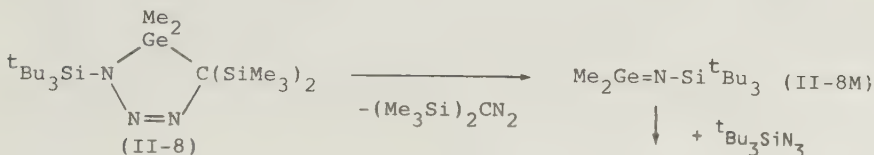
Ähnlich wie die (2+4)-Cycloaddition (vgl. nachstehend, Kap. 1.3.3.) können (2+3)-Cycloadditionen von Systemen des Typs $a=b=c \leftrightarrow a-b \equiv c$ (1.3-Dipole ⁵⁴⁾; z.B. $O=N=N$, $RN=N=N$) mit 1.3-Dipolarophilen (hier $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$) in einstufigen, nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubten ^{54b)} Reaktionen ablaufen:



Im Rahmen dieser Arbeit wurden als 1.3-Dipole Azide des Typs $R-N_3$ mit $Me_2GeBr-CLi(SiMe_3)_2$ bei $-78^\circ C$ ($R = tBu, Me_3Si, Ph_3Si, tBuMe_2Si, tBu_2MeSi, Me_2(N_3)Si, (Me_3Si)_2NEMe_2$ mit $E = Si, Ge$) bzw. $10^\circ C$ ($R = tBu_3Si$) ^{**) umgesetzt (Versuche 63-72). Die Umsetzungen führen - mit Ausnahme der Reaktion mit tBu_3SiN_3 (vgl. Versuch 114) - quantitativ zum [2+3]-Cycloaddukt (bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. auch Kap. 2.2.1.1.):}



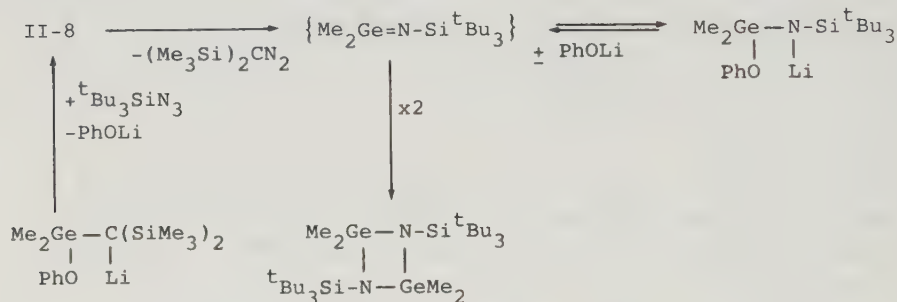
Im Falle der Umsetzung von $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$ mit tBu_3SiN_3 bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des [2+3]-Cycloaddukts stehen, sondern dieses zerfällt bei $-10^\circ C$ unter [2+3]-Cycloreversion in das Diazomethan $(Me_3Si)_2C=N=N$ sowie das Germaketimin $Me_2Ge=N-Si^tBu_3$ das sich durch überschüssiges tBu_3SiN_3 abfangen läßt (Versuch 114):



^{*)} Bisher ist in der Literatur keine (2+3)-Cycloaddition mit einem Germaethen beschrieben.

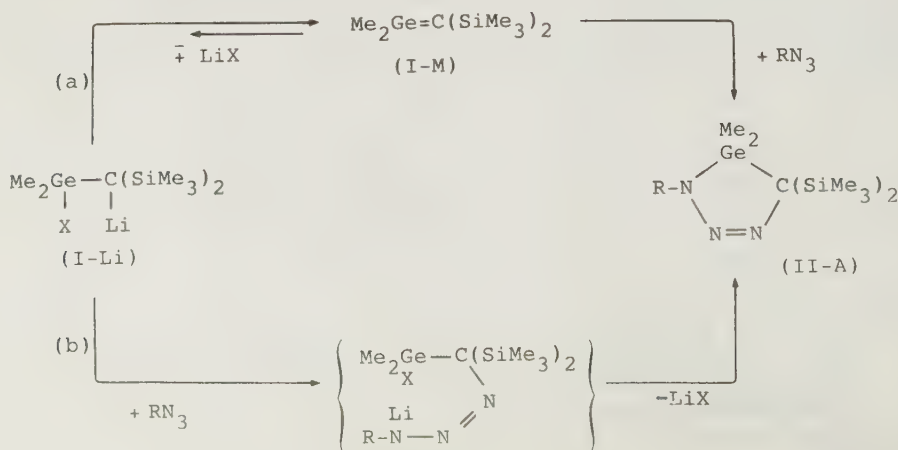
^{**) Bei $-78^\circ C$ bildet sich nur das Germaethen-Dimere.}

Das Cycloaddukt II-8 entsteht ebenfalls durch Thermolyse der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei -15°C (Versuch 70a). In Abwesenheit von überschüssigem ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ wird das durch $[2+3]$ -Cycloreversion von II-8 gebildete Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge=N-Si}^t\text{Bu}_3$ in diesem Falle offensichtlich durch PhOLi (aus der Germaketiminquelle) abgefangen; das Abfangprodukt zersetzt sich dann beim Erhitzen auf 100°C unter Abspaltung von PhOLi in - sich dimerisierenden - Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge=NSi}^t\text{Bu}_3$ (Versuch 70a):



Die Zersetzungshalbwertszeit beträgt bei 0°C ca 40 min. (Versuch 70a). Eine Trennung des gebildeten Rings II-8 von PhOLi und damit eine Isolierung von II-8 war bisher nicht möglich.

Die Bildung der Triazacyclopentene aus $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und RN_3 kann formal auf zwei Wegen erfolgen: nämlich durch Reaktion der Azide mit den Germaethenquellen nach der LiX -Eliminierung (a) oder direkt (b); Zwischenprodukt ist in ersterem Falle das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge=C}(\text{SiMe}_3)_2$, in letzterem Falle das Lithiumtriazenid $\text{Me}_2\text{GeX-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-N=N-NLiR}$:



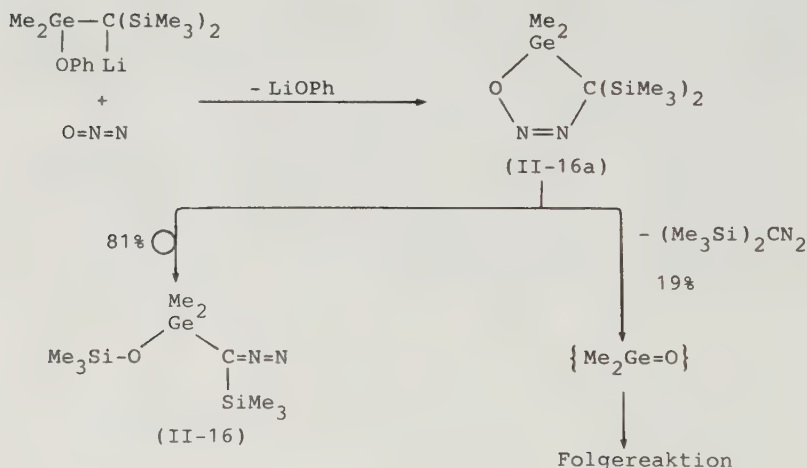
Welcher der Wege beschritten wird, steht bisher noch nicht mit Sicherheit fest; doch sprechen die Befunde mehr für den Weg (a):

- 1) Die Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{GeBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi in Anwesenheit von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (Versuch 114) oder Dimethylbutadien (vgl. Kap. 1.2.1.3.a, Tab. 3) oder in Abwesenheit eines Fängers (vgl. Kap. 1.2.1.2., Tab. 2) liefern etwa gleiche Mengen an Produkt- und X/R-Austauschprodukt; offenbar ist also das gleiche Teilchen, nämlich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, Reaktionszwischenprodukt.
- 2) Der bei Raumtemperatur stabile Germaethengenerator $\text{Me}_2\text{GeOMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert bei Raumtemperatur vergleichbar rasch mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, wie er sich in Abwesenheit von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ zersetzt (Versuche 62b, 62)*)
- 3) Die Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{GeBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit BuLi bei -78°C in Anwesenheit von Silylaziden (Ausnahme $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$) führen ohne Bildung von X/R-Austauschprodukten quantitativ zu den [2+3]-Cycloaddukten der Azide an $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuche 63-72). Da $\text{Me}_2\text{GeBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, das Primärprodukt der Umsetzung (vgl. Kap. 1.2.1.2.), selbst bei -100°C rasch unter LiBr-Eliminierung zerfällt, müßte die direkte Addition der Azide extrem rasch verlaufen, wofür bisher keine Befunde sprechen (z.B. keine konkurrierende Addition von BuLi an die eingesetzten Azide; $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ addiert sich an $\text{Me}_2\text{SiF-CNa}(\text{SiMe}_3)_2$ selbst bei Raumtemperatur noch nicht⁶⁾, an $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ab -40°C langsam⁶⁶⁾; $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ bildet mit Me_3SiN_3 in Et_2O bei -30°C kein Addukt, sondern man erhält $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ und LiN_3 ³⁾). Demgegenüber erfolgt die Addition von Silylaziden an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (und entsprechendes dürfte dann für $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gelten) besonders rasch⁶⁵⁾: Me_3SiN_3 ist bezüglich der Silaethene über 1000mal reaktiver als Dimethylbutadien. Somit können Silylazide wohl mit BuLi um die Zwischenstufe $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgreich konkurrieren.
- 4) Daß Silylazide mit freien Germaethen reagieren, folgt aus der

*) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zersetzt sich in Anwesenheit von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ sehr rasch (Versuch 66a); vgl. hierzu aber auch Versuch 13b).

Bildung eines Triazagermacyclopentens durch Reaktion der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Gleiche Geschwindigkeit wie die der Bildung anderer Fängerprodukte mit dieser Quelle; vgl. Versuch 41c, d, e).

Im Falle der Umsetzung von Distickstoffoxid N_2O mit $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ bleibt die Reaktion selbst bei -20°C nicht auf der Stufe eines (2+3)-Cycloaddukts stehen, sondern dieses lagert sich in ein Diazomethanderivat I-16 um (Versuch 35):

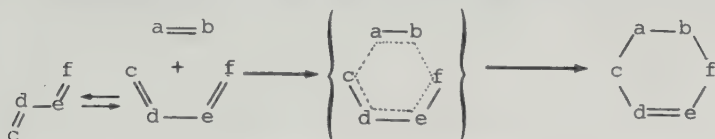


(vgl. hierzu Lit. 55, 56)

1.3.3. (2+4)-Cycloadditionen

1.3.3.1. Allgemeines

Die (2+4)-Cycloadditionen von Enen $a=b$ ("Dienophil"; in der organischen Chemie >C=C< , hier >Ge=C<) an Diene $c=d-e=f$ (z.B. >C=C-C=C<) - nach Ihren Entdeckern auch Diels-Alder-Reaktionen benannt⁵⁷⁾ - stellen die wohl bekanntesten und best-untersuchten Cycloadditionen dar⁵⁹⁾:

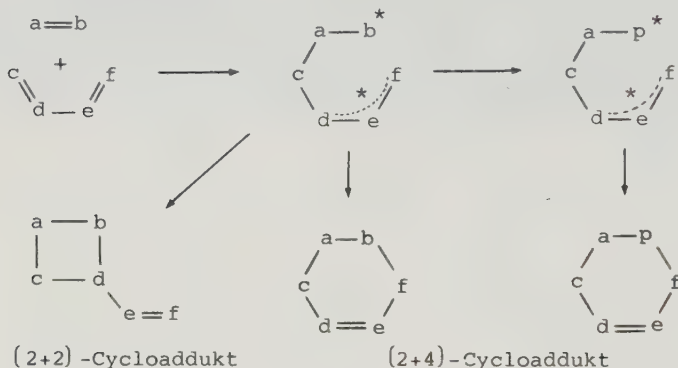


Sie sind nach den Regeln von Woodward und Hoffmann⁵⁸⁾ orbital-symmetriee erlaubt und können infolgedessen konzertiert als Synchronreaktionen, d.h. unter gleichzeitiger Ausbildung der Bindungen a/c und b/f ablaufen.

Allgemein weisen hierbei (2+4)-Cycloadditionen in der organischen Chemie einige wesentliche Merkmale auf⁵⁹⁾:

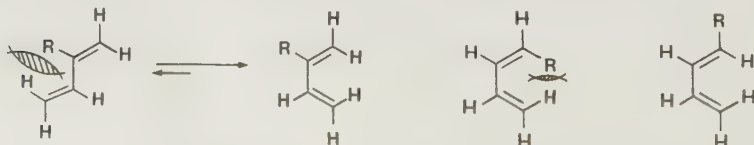
1. Organische (2+4)-Cycloadditionen erfolgen in der Regel unter Überschreitung eines frühen Übergangszustands⁶⁰⁾ konzertiert im Sinne des obigen Reaktionsschemas; sie verlaufen stereospezifisch, d.h. die räumliche Anordnung von Substituenten im Dienophil und Dien bleibt im Zuge der Cycloaddition erhalten. Die wechselseitige Reaktivität der Cycloadditionspartner läßt sich in guter Näherung über Orbitalenergien und -koeffizienten der Grenzorbitale (HOMO, LUMO) dieser Partner abschätzen⁶¹⁾. Die in der Regel langsamen zweistufigen (2+4)-Cycloadditionen kommen nur dann zum Zuge, wenn ein großer HOMO-LUMO-Abstand sowie möglicherweise sterische Faktoren die Synchronreaktion stark verlangsamen (z.B. Verringerung des Anteils an cisoiden Dien im Gleichgewicht mit transoidem Dien

durch sterische Hinderung ^{*)}. Ein Zweistufenmechanismus mit zwitterionischer oder diradikalischer Zwischenstufe kann eine stereounspezifische Reaktion zur Folge haben, muß es aber nicht (falls der zweite Ringschluß rascher als die Rotation um eine Bindung, z.B. ab-Bindung im En, erfolgt) (*= ionische oder radikalische Zentren):



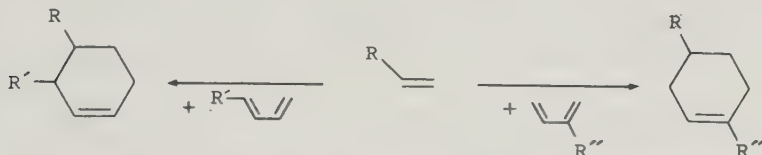
Im Falle eines Zweistufenmechanismus muß allerdings zusätzlich mit der Bildung eines (2+2)-Cycloaddukts gerechnet werden. Letzteres wird zum Hauptprodukt, wenn die zweistufige Cycloaddition vom Dien in der transoiden Konformation ausgeht. Der Lösungsmittel einfluß ist bei konzertierten Diels-Alder-Reaktionen sowie bei diradikalischen, zweistufigen (2+4)- bzw. [2+2]-Cycloadditionen gering, bei ionischen, zweistufigen (2+4)- bzw. (2+2)-Cycloadditionen deutlich.

- ^{*)} Bei tiefen Temperaturen sind die offenkettigen Diene vorwiegend transoid konformiert, wobei die 2-monomethylsubstituierten aus sterischen Gründen leichter in die cisoid Konformation übergehen als Butadien oder die 2,3-dimethylsubstituierten Diene ^{59a}. Cis-2-methylsubstituiertes Dien liegt aus sterischen Gründen ^{59b} weitergehend als Butadien in der transoiden Konformation vor. Die Raumerfüllung von trans-1-methylsubstituiertem Dien gleicht der von Butadien.



So beträgt der Energieunterschied zwischen der cisoiden und transoiden Konformation von Butadien bzw. trans-1,3-Pentadien etwa 11 kJ/mol und der von 2-Methylbutadien (Isopren) ca. 9 kJ/mol ⁶⁰. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an cisoid konformierten Dien zu ^{59a}. Bzgl. konformativer Effekte in Dienen vgl. Lit. ^{59b}.

2. Im Regelfall wirken elektronenziehende Substituenten im En und elektronenschiebende Substituenten im Dien reaktionsbeschleunigend: die normale Diels-Alder-Reaktion ist $\text{HOMO}_{\text{Dien}}/\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -kontrolliert. Man beobachtet aber auch inverse, $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}/\text{LUMO}_{\text{Dien}}$ -kontrollierte Diels-Alder-Reaktionen, bei denen elektronenschiebende Substituenten im En und elektronenziehende Substituenten im Dien die Cycloadditionsgeschwindigkeit erhöhen. Schließlich treten in Ausnahmefällen neutrale Diels-Alder-Reaktionen auf (elektronenziehende und -schiebende Substituenten sowohl im En wie Dien fördern die Cycloaddition)^{61a)}.
3. (2+4)-Cycloadditionen verlaufen in der Regel regiospezifisch. So bilden 1-substituierte Diene unabhängig von der Natur des Substituenten mit elektronenarmen 1-substituierten Dienophilen bevorzugt ortho-Isomere, während sie mit 2-substituierten Dienophilen (wiederum unabhängig vom Substituenten) bevorzugt para-Isomere liefern (R z.B. CO_2R):



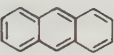
Alle diese Reaktionen sind $\text{HOMO}_{\text{Dien}}/\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -kontrolliert. Die Produktbildung läßt sich im Rahmen der Grenzorbital-(FMO-)Methode deuten^{61c-e)}.

Neben der erwähnten ortho- bzw. para-Regiospezifität beobachtet man darüberhinaus bevorzugte endo-Addition bei cyclischen Dienen^{61a)}.

1.3.3.2. (2+4)-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit organischen Dienen

(2+4)-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit organischen Dienen wurden mit dem Ziel eingehender untersucht, herauszufinden, ob sich das Germaethen hinsichtlich der Diels-Alder-Reaktion wie ein normales organisches Alken verhält. Im einzelnen wurden fol-

gende organische Diene zur Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gebracht^{*)}.

	2.3-substituierte Diene			1.4-
Dien				
Germaethenquelle	A B B' C	A C	A B B' B'' C E	A
Vers.-Nr.	44, 28, 29, 27,	43, 31	40, 24, 26, 30, 25, 25a	48
	1.4-substituierte Diene			
Dien				
Germaethenquelle	D	A	D	A
Vers.-Nr.	49	46	47	45

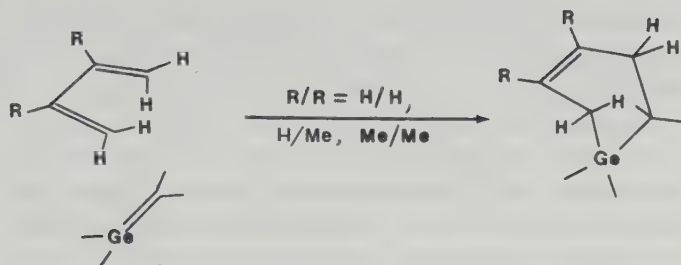
In der Zusammenstellung bedeuten A bis E folgende Germaethenquellen:

Verfahren	Germaethenquellen	Lsm./T(°C)
A	$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	Bz/60
	$\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$	
B	F/Li	$\text{Et}_2\text{O}/-50$
B'	F/Na	$\text{Et}_2\text{O}/+25$
B''	F/Mg	$\text{Et}_2\text{O}/+25$
C	PhO/Li	$\text{Et}_2\text{O}/-20$
E	Br/Li	$\text{Et}_2\text{O}/-40$
D	$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Anthracen}$	Bz/130

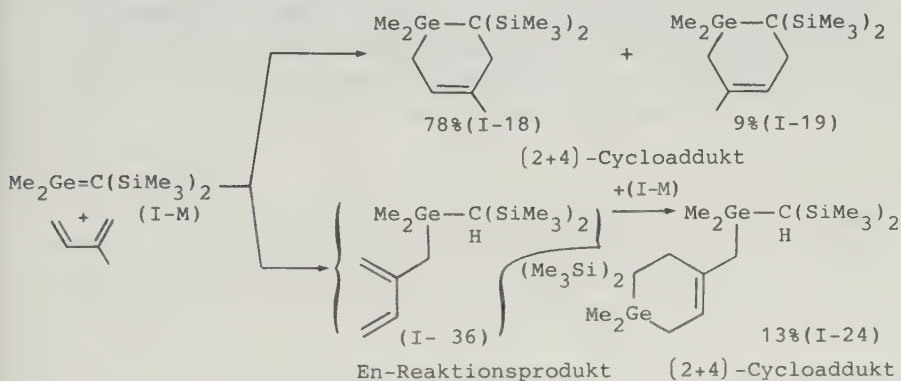
a) 2,3-substituierte Butadiene

1.3-Butadien, 2-Methyl-1.3-butadien (Isopren) und 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB) reagieren mit thermisch aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ erzeugten $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Benzol bei 60°C in einer (2+4)-Cycloaddition wie folgt (Versuche 40, 44, 48):

^{*)} In der Literatur sind bisher nur zwei (2+4)-Cycloadditionen mit Germaethenen beschrieben (vgl. Kap. 1.1.1.).



Dabei entstehen im Falle von Isopren (Versuche 31,43) im Sinne des in Kap. 1.3.3.1. Gesagten zwei isomere (2+4)- Cycloaddukte, und zwar ein bezüglich Germanium 4-methyliertes (para) - mit größerer Ausbeute als das 3-methylierte (meta):



Die bevorzugte, auf eine hohe Regiospezifität von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ deutende Bildung des 4-Methyl-1-germacyclohexens steht in guter Übereinstimmung mit Reaktionen von Alkenen⁶²⁾ sowie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ³⁰⁾ mit Isopren und wird von der Theorie der Grenzorbitale (vgl. 1.3.3.1.) gefordert^{61d)}:

Dienophil:	$\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
Ausbeuteverh.			
para:meta	2.3:1	15:1	8.6:1

Hiernach wirkt $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ analog $\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$ als Michael-System; seine Regiospezifität ist bezüglich Isopren etwas höher.

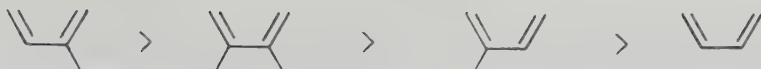
Neben den (2+4)-Cycloaddukten bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Isopren ein En-Reaktionsprodukt (Versuche 31, 43 50, 51). Dieses reagiert unter (2+4)-Cycloaddition weiter mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, und zwar viel rascher als Isopren selbst, so daß praktisch nur das Folgeprodukt nachweisbar ist (vgl. obiges Schema). In analoger Weise führt auch die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht nur zum [2+4]-Cycloaddukt, sondern auch zu einem En-Reaktionsprodukt (Versuche 24, 25a, 26, 40) im Mol-verhältnis ca. 9:1 (vgl. 1.2.1.3.). Die Ausbeuteverhältnisse von (2+4)-Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt sind unabhängig von der eingesetzten Germaethenquelle (vgl. Kap. 1.2.1.3. sowie Versuche 31, 43).

Neben (2+4)-Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt entsteht bei den Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Butadien, 2-Methylbutadien und 2,3-Dimethylbutadien schließlich noch das Germaethen-Dimere. Mit steigender Reaktionstemperatur wachsen die Ausbeuten erster Produkte und sinkt die Ausbeute an Dimerem:

T (°C)									
	% Cyclo- add.	% Dime- res	Vers. Nr.	%Cycloadd. + En-Prod.	%Dime- res	Vers. Nr.	%Cycloadd. + En-Prod.	%Dime- res	Vers. Nr.
-50	16.0	84.0	44	-	-	-	91.3 ^{a)}	9.7	24
-20	62.0	38.0	27	47.0	53.0	31	95.7	4.3	24
+60	100	0	44	100	0	43	100	0	40

Konkurrenzversuche ergeben für die Reaktivität der beschriebenen Diene folgende Reihe (Versuch 50-56): DMB > Isopren > Butadien (rascher als DMB reagiert offenbar das En-Reaktionsprodukt von Isopren an $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$). Berücksichtigt man, daß es im Falle von DMB und Butadien zwei statistisch gleichwertige Übergangszustände gibt, man die experimentell gefundenen Reaktivitäten für diese Diene daher halbieren muß, und daß im Falle von Isopren zwei isomere (2+4)-Cycloaddukte entstehen, so ergibt sich folgendes Reaktivitätsbild bezüglich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$:

a) Vgl. auch Kap. 1.2.1.3.a.



rel.

Reakt. 11.3

6.3

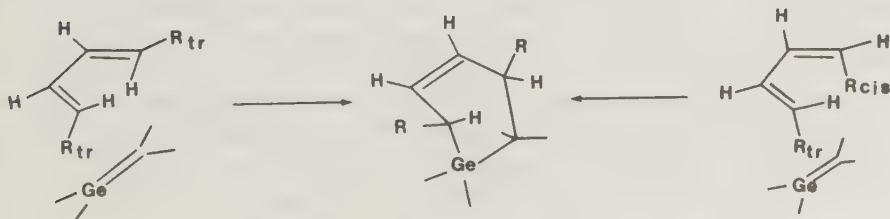
1.2

1

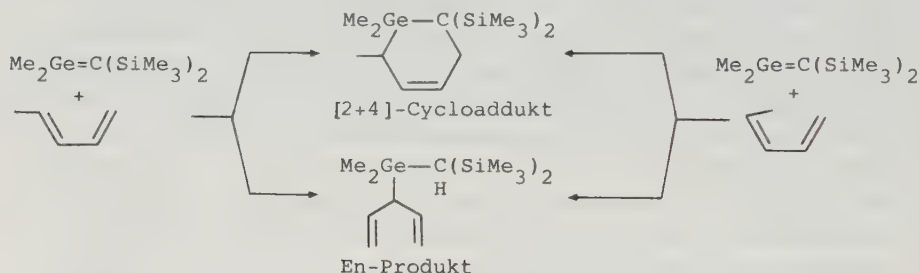
Das Ergebnis läßt sich damit deuten, daß in 2- bzw. 2- und 3-Stellung methyliertes Butadien aufgrund der erhöhten Anzahl elektronenschiebender Substituenten reaktiver ist als Butadien, wobei aber die cisoide Konformation bei Butadien und DMB sterisch ungünstiger ist als beim Isopren (vgl. 1.3.3.1.). Der große Reaktivitätsunterschied der Isoprenmoleküle mit bezüglich Germanium in $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 3- oder 2-ständiger Methylgruppe ist dann eine Folge der unterschiedlich günstigen HOMO_{Dienophil}/LUMO_{Dien}-Wechselwirkung. Die geringere Reaktivität von DMB, verglichen mit 3-methyliertem Isopren könnte auch damit erklärt werden, daß die Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung von 3-methyliertem Isopren ebenso wie die Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung von Butadien zu einer Reaktivitätsminderung bzw. nur zu einer sehr kleinen Reaktivitätserhöhung führt.

b) 1.4-substituierte Butadiene

Butadiene mit Methylgruppen in der 1- und 4-Position von Butadien reagieren mit dem Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ langsamer als Butadiene mit Methylgruppen in der 2- und 3-Position (Versuche 50-56). Die Reaktivität sinkt hierbei mit zunehmender Zahl derartiger Methylgruppen; Butadiene mit cis-angeordneten 1.4-Methylgruppen setzen sich mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ langsamer als solche mit trans-angeordneten 1.4-Methylgruppen um:



Penta-1.3-diene: Die Umsetzung von trans-1-Methylbutadien mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) bei 60°C führt zu einem [2+4]-Cycloaddukt (ortho) mit bezüglich Germanium 2-ständiger Methylgruppe (Versuch 48). Ein [2+4]-Cycloaddukt (meta) mit bezüglich Germanium 5-ständiger Methylgruppe entsteht, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Ausbeute.



Die bevorzugte hohe Regiospezifität steht wieder in guter Übereinstimmung mit Reaktionen von Alkenen⁶²⁾ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit trans-1-Methylbutadien und wird von der Theorie der Grenzorbitale (vgl. 1.3.3.1.) gefordert^{61e)}:

Dienophil:	$\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}$	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
Ausbeuteverh.	18:1	sehr groß	sehr groß
ortho:meta			

Wiederum wirkt $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ analog $\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$ als Michael-System; seine Regiospezifität bezüglich trans-1-Methylbutadien ist aber wesentlich höher.

Neben dem [2+4]-Cycloaddukt bildet sich unter den Reaktionsbedingungen noch untergeordnet ein En-Reaktionsprodukt (Molverhältnis 94:6 = ca. 16), jedoch kein Germaethendimeres.

Zum gleichen [2+4]-Cycloaddukt und En-Reaktionsprodukt führt die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit cis-1-Methylbutadien, nur ist diesmal das En-Reaktionsprodukt Hauptprodukt, das [2+4]-Cycloaddukt Nebenprodukt (Versuch 49). Auch erfolgt bei 60°C mit der Germaethenquelle $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ noch keine Umsetzung, sondern erst bei 130°C mit der Quelle

1.3.3.3. [2+4]-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Heterodienen

Die in Kap. 1.2.1.1. und 1.2.1.2. besprochenen Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Benzophenon bzw. N-Trimethylsilyl-benzophenonimin stellen [2+4]-Cycloadditionen mit Heterodienen dar (Versuche 38, 42).

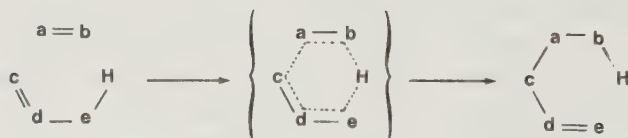
1.3.3.4. Abschließende Betrachtungen

Wie dem Vorstehenden zu entnehmen ist, verhält sich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wie ein Michaelsystem hinsichtlich der [2+4]-Cycloaddition an organische Diene. Die Additionen erfolgen wie dort stereo- und regiospezifisch. Die Bildung von [2+2]-Cycloadditions-Nebenprodukte wird nicht beobachtet.

1.3.4. En-Reaktionen

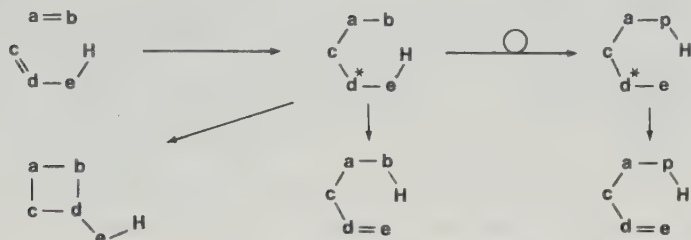
1.3.4.1. Allgemeines

Die En-Reaktion stellt eine Addition einer ungesättigten Verbindung $\text{a}=\text{b}$ ("Enophil", in der organischen Chemie $\text{>C}=\text{C}<$, hier $\text{>Ge}=\text{C}<$) an ein Doppelbindungssystem $\text{c}=\text{d}-\text{e}-\text{H}$ ("En", z.B. $\text{>C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$) mit allylischen Wasserstoff dar⁶³⁾:



Sie ist nach den Regeln von Woodward und Hoffmann⁵⁸⁾ orbitalsymmetrieerlaubt ($\sigma^2 + \pi^2 + \pi^2$ -Prozess) und kann infolgedessen konzertiert als Synchronreaktion, d.h. unter gleichzeitiger Ausbildung der Bindungen a/c und b/H ablaufen. In der Tat verlaufen organische En-Reaktionen in der Regel (wohl unter Überschreitung eines frühen Übergangszustands) konzertiert im Sinne des obigen Reaktionsmechanismus (geringer Lösungsmiteleinfluß) und damit stereospezifisch. Es wurden aber auch zweistufige En-Reaktionen aufgefunden. Ein Zweistufenmechanismus mit zwitterionischer oder diradikalischer Zwischenstufe kann eine stereospezifische Reaktion

zur Folge haben, muß es aber nicht (falls der zweite Bindungsschluß rascher ist als die Rotation um eine Bindung) (* = ionisches oder radikalisches Zentrum):



Im Falle eines Zweistufenmechanismus muß zusätzlich mit der Bildung eines [2+2]-Cycloaddukts gerechnet werden.

Im Normalfall wirkt das Enophil als elektrophiler, das En als nucleophiler Verbindungspartner.

1.3.4.2. En-Reaktion mit organischen Enen^{*)}

Im einzelnen wurden folgende organischen Ene zur Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gebracht:

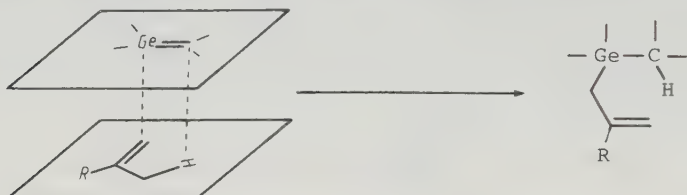
	2-substituierte Ene				1-substituierte Ene			
En								
Germaethenquelle	A, B	A, B, B''	A	A, B, B'	A	A	A	A
Versuche	55, 32	56, 33, 34	45	40, 24, 25	48	49	46	47

In der Zusammenstellung bedeuten A- und B- folgende Germaethenquellen:

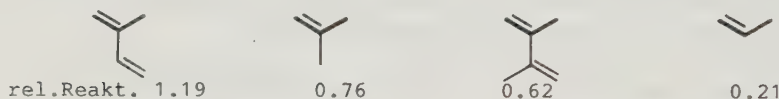
Verfahren	Germaethenquelle	Lsm./T(°C)
A	$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	Bz/60
B	F/Li	$\text{Et}_2\text{O}/-40$
B'	Ph O/Li	$\text{Et}_2\text{O}/-20$
B''	F/Mg	$\text{Et}_2\text{O}/90$

*) En-Reaktionen mit Germaethenen wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben.

2-substituierte Propene: Das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, erzeugt aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei 60°C , reagiert mit 2-substituierten Propenen $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_3$ im Sinne einer En-Reaktion:

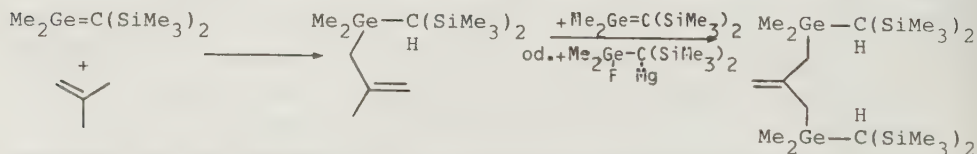


Durch Konkurrenzversuche wurde bewiesen, daß die Reaktivität der Ene Propen, Isobuten, Isopren, Dimethylbutadien bezüglich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in der Reihe



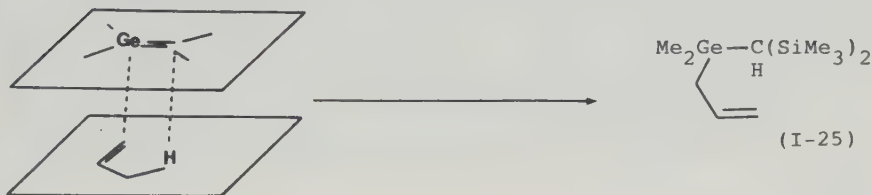
fällt (die rel.Reaktivitäten sind auf die Reaktion von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Butadien bezogen). Die Reihenfolge unterscheidet sich von der bezüglich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gefundenen Reihenfolge (Propen > Isobuten > Isopren > Dimethylbutadien), die offensichtlich im wesentlichen sterisch bedingt ist (zunehmende sterische Wechselwirkung des 2-Substituenten mit der Me_2Si -Gruppe). Im vorliegenden Falle wirken sich offenbar auch elektronische Effekte aus (Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem elektronenschiebenden Effekt des R-Substituenten).

Das mit Isobuten erhältliche En-Reaktionsprodukt reagiert mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ weiter zu einem sekundären En-Reaktionsprodukt:



Offenbar ist die Reaktivität von germylierten Isobuten größer als von Isobuten.

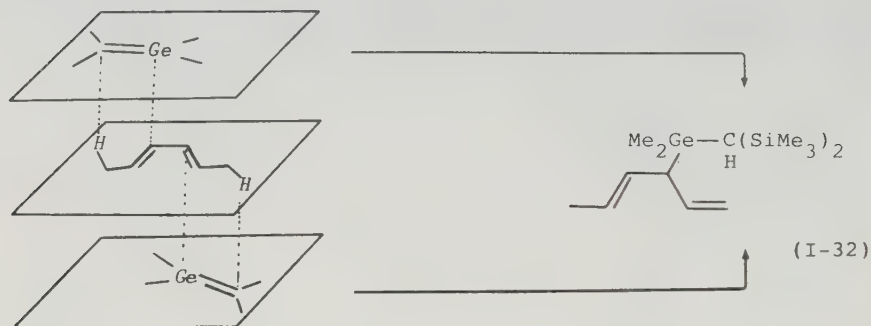
1-substituierte Propene: Auch mit 1-substituierten Enen reagiert das Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, erzeugt aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei 60°C , im Sinne einer En-Reaktion:



Propene mit cis-konfigurierten Resten in 1-Stellung reagieren hierbei rascher als solche mit trans-konfigurierten Resten. So bildet sich etwa aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und trans-1-cis-4-Dimethylbutadien gemäß



das En-Reaktionsprodukt I-33 nur zu 46%, das En-Reaktionsprodukt I-32 aber zu 54% (Versuch 47). Somit ist ein regiospezifischer Ablauf zu beobachten. Trans-1-trans-4-Dimethylbutadien liefert zum Unterschied von trans-1-cis-4-Dimethylbutadien nur ein einziges Reaktionsprodukt, was für den stereospezifischen Ablauf der Reaktion spricht (Versuch 47):



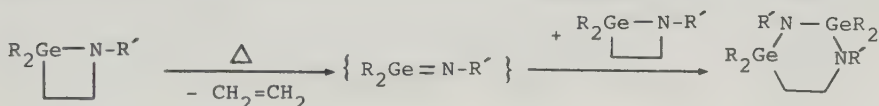
Ein Reaktionsvergleich von Enen mit cis- und trans-konfigurierten R-Substituenten ist wegen der stark unterschiedlichen Reaktivität solcher En-Paare nicht ohne weiteres möglich.

2. DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON GERMAKETIMINEN $\text{ME}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$

2.1. Vorbemerkungen

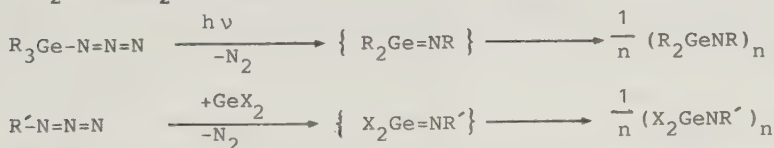
2.1.1. Experimentelles

Germaketimine wurden erstmals durch J.Satgé et al. im Jahre 1978 als reaktive Zwischenprodukte der Thermolyse von 1.2-Azagermacyclobutanen beobachtet^{10b,64,67-70}; sie lagern sich in Abwesenheit eines zusätzlichen Reaktanden in die Germaketiminquelle ein ($\text{R} = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}$):



In Anwesenheit von $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ wurde das intermediär erzeugte Germaketimin unter Bildung des Insertionsprodukts $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{NR}'-\text{GeR}_2-\text{NMe}_2$ abgefangen.

Die Photolyse von Germylaziden (ab 1981)⁷¹) sowie die Umsetzung von Germylenen mit organischen Aziden (ab 1978)^{69,72}) führt nach Untersuchungen von J.Satgé et al. ebenfalls zu reaktiven, in Abwesenheit von Fängern polymerisierenden Germaketiminien ($\text{R} = \text{Et}$, Ph ; $\text{R} = \text{Me}$, Ph ; $\text{GeX}_2 = \text{GeF}_2$, $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_2$, GePhCl , GePhNMe_2 , GeEt_2 , GePh_2 , GeMe_2):

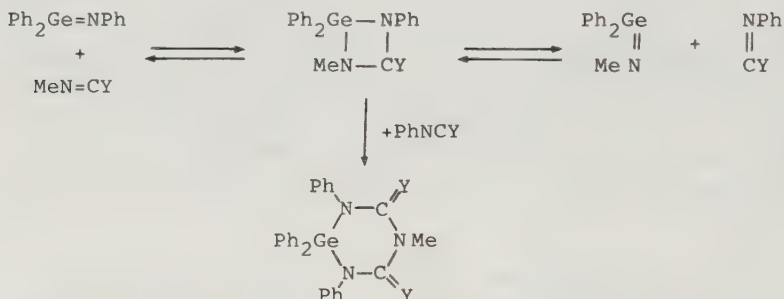


Die gebildeten Germaketimine lagern sich, wie gefunden wurde, in die CO-Bindung von Tetrahydrofuran ein, setzen sich mit Benzaldehyd zu Ketiminien und - ihrerseits polymerisierenden - Germaketonen um und reagieren mit Pinakol $\text{Me}_2\text{COH}-\text{Me}_2\text{COH}$ unter Insertion in die OH-Bindung und Bildung von 1.3.2.-Dioxagermacyclopentanen ab.

Darüberhinaus sollen Germaketimine als Zwischenprodukte der Reaktionen von Cyclodigermazanen $(\text{R}_2\text{GeNR})_2$ mit Phenylisocyanat, Lewis-

Basen (z.B. Triethylamin) oder Lewis-Säuren (z.B. Zinkdichlorid) sowie der Umsetzung von Ph_2GeCl_2 mit Methylamin entstehen ^{10b,73)} Eindeutige Nachweise für die intermediäre Existenz der Germaketimine fehlen hier jedoch. Eigene Untersuchungen (Versuch 159) ergeben etwa, daß sich Cyclodigermazane durch Basen nicht in Germaketimine verwandeln lassen.

Schließlich sollen Germaketimine durch (2+2)-Cycloreversion der (2+2)-Cycloaddukte von Germaketiminen mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten entstehen ^{10b)}. In diesem Sinne reagiert $\text{Ph}_2\text{Ge}=\text{NPh}$ mit MeNCY (Y = O, S) gemäß

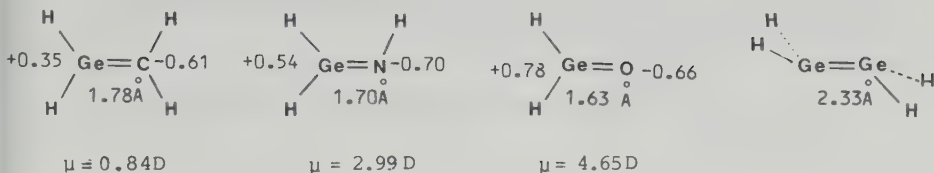


auf dem Wege über ein (2+2)-Cycloaddukt unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{Ge}=\text{NMe}$ und - seinerseits mit dem (2+2)-Cycloaddukt abreagierendem - PhNCY.

Bezüglich der Möglichkeit der Erzeugung von Germaketiminen (nämlich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiR}_3$) durch Cycloreversionenreaktionen vgl. auch Kap. 2.2.

2.1.2. Theroetisches

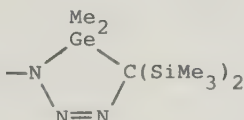
Gemäß ab initio Kalkulationen ^{10b,24)} ist das Germaketimin $\text{H}_2\text{Ge}=\text{NH}$ ähnlich wie das Germaethen $\text{H}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ oder auch das Germaeton $\text{H}_2\text{Ge}=\text{O}$ und zum Unterschied von Digermenen $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$ planar gebaut ($\angle \text{GeNH}$ ca. 123°). Die Verkürzung der GeN-Doppelbindung gegenüber einer GeN-Einfachbindung (ca. $1.84 \text{ \AA}$) beträgt ca. $0.14 \text{ \AA}$ (im Falle von GeC: $0.15 \text{ \AA}$). Das ungesättigte Germaniumatom ist positiv, das ungesättigte Stickstoffatom negativ polarisiert; der berechnete Ladungsunterschied (1.24) ist erwartungsgemäß größer als im Falle der ungesättigten Atome in $\text{H}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ (0.96) bzw. kleiner als in $\text{H}_2\text{Ge}=\text{O}$ (1.44):



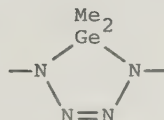
Das aus dem Germaketimin durch 1,2-Wasserstoffverschiebung erhältliche Aminogermälen ($\text{H}_2\text{Ge}=\text{NH} \rightleftharpoons \text{HGe}=\text{NH}_2$) soll - laut ab initio Kalkulationen²⁴⁾ - um ca. 130 kJ/mol energiereicher sein.

2.2. Darstellung von Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$

Wie sich im Laufe der Untersuchungen ergab, lassen sich Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ analog Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ ⁶⁾ durch thermische Cycloreversion von Triaza- und Tetraazagermacyclopenten des folgenden Typs (R_3Si -Substituenten am Stickstoff) gewinnen:



Triazagermacyclopentene

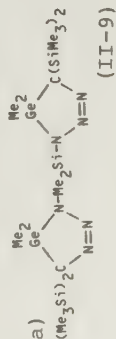


Tetraazagermacyclopentene

Die Ergebnisse sind in nachfolgenden Unterkapiteln 2.2.1. und 2.2.2. beschrieben. Bzgl. eines vergeblichen Versuchs, ein 1.3.2.4-Diazadigermacyclobutan in Anwesenheit von Triethylamin in zwei Germaketimin-Moleküle zu spalten (vgl. Lit.10b), siehe Versuch 159.

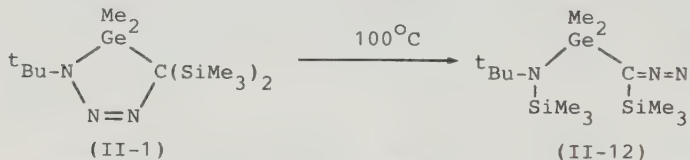
Tab.4 Kenndaten synthetischer Triazagermacyclopentene (II-A).

Verb. Nr.	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagup \\ \text{Ge} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	Schmp. (°C)	Zers.ca. ab $\frac{\text{O}^\circ}{(\tau_{1/2} \approx 30 \text{ min})}$	$^1\text{H-NMR}$ (Lsm. = Benzol)			UV(Cyclohexan)		Vers.-Nr.
				Me ₂ Ge	Me ₃ Si	R	λ_{max} [nm] (ϵ)	Nr.	
II-1	Me ₃ C	86	100	39.9	13.7	120.4 (^t Bu)	258 (38800)	63	
II-2	Me ₃ Si	126	70	36.5	10.9	26.8 (Me ₃ Si)	251 (39800)	64	
II-3	^t BuMe ₂ Si	73	60	37.6	10.5	3.9 (Me ₂ Si) 95.9 (^t BuSi)	283 (39500)	65	
II-4	^t Bu ₂ MeSi	115	70	40.5	12.2	7.6 (MeSi) 102.5 (^t Bu ₂ Si)	253 (39500)	66	
II-8	^t Bu ₃ Si	Zers.	0	61.9	12.6	107.1 (^t Bu ₃ Si) ^{b)}	-	70	
II-7	Ph ₃ Si	Zers.	20	15.6	11.2	verdeckt	-	69	
II-5	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	86	56	41.0	11.2	29.1 (Me ₃ Si) 36.6 (Me ₂ Si)	253 (39500)	67	
II-6	(Me ₃ Si) ₂ NCeMe ₂	90	90	42.7	12.7	25.9 (Me ₃ Si) 56.3 (Me ₂ Ge)	253 (39500)	68	
II-10	N ₃ Me ₂ Si	Zers.	RT	63.0	8.1	12.4 (Me ₂ Si)	-	72	
II-9 ^{a)}	-Me ₂ Si-	81	RT	53.7	12.2	49.3 (Me ₂ Si) ^{b)}	-	71	

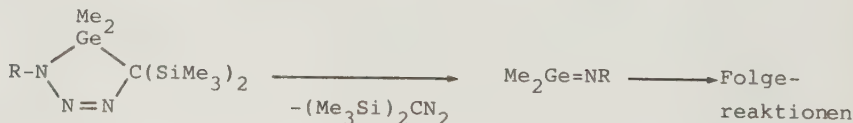


2.2.1.2. Thermolyse von Triazagermacyclopenten

Die Thermolyse der synthetisierten Triazagermacyclopentene erfolgt nicht wie bei organischen Triazacyclopenten unter Stickstoffeliminierung ⁷⁴⁾. Das nachfolgend wiedergegebene Triazagermacyclopenten mit einer tert. Butylgruppe am Stickstoff zersetzt sich demgegenüber um 100°C unter Isomerisierung in ein Diazomethanderivat (Versuche 73, 74):



Alle anderen synthetisierten Triazagermacyclopentene (N-gebundene Silylgruppe) thermolysieren bereits bei niedrigeren Temperaturen (vgl. Tab. 4) unter (2+3)-Cycloreversion in Germaketimine und Bis(trimethylsilyl)diazomethan (Versuche 75 - 96 ; vgl. hierzu auch Kap. 2.2.1.3.), wobei sich die Germaketimine in Folgereaktionen stabilisieren (R = $\text{t-Bu}_n\text{Me}_{3-n}\text{Si}$ mit $n = 0-3$; Ph_3Si ; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NEMe}_2$ mit $\text{E} = \text{Si, Ge}$; $\text{Me}_2\text{N}_3\text{Si}$; $\frac{1}{2}\text{Me}_2\text{Si}$):



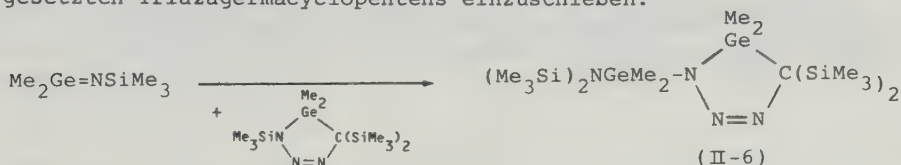
Letztere Triazagermacyclopentene unterscheiden sich damit von entsprechend substituierten Triazasilacyclopenten, die - falls R nicht zu sperrig ist (z.B. $\text{t-Bu}_2\text{MeSi}$, $\text{t-Bu}_3\text{Si}$) sowohl isomerisieren als auch unter (2+3)-Cycloreversion zerfallen ⁶⁾. Möglicherweise ist die Isomerisierung wegen des größeren Abstandes zwischen C- und N-Atom bei den Triazagermacyclopenten weniger bevorzugt. Daß die Isomerisierung im Falle des Triazagermacyclopentens mit der tert. Butylgruppe beobachtet wird, hängt offenbar damit zusammen, daß diese Verbindung aus bisher nicht ganz verstandenen Gründen besonders langsam unter (2+3)-Cycloreversion zerfällt (vgl. hierzu Lit^{10c)}).

Eine Folgereaktion der erzeugten Germaketimine besteht in der Regel in einer Dimerisierung des Germaketimins:



Demgemäß bildet sich bei der Thermolyse der Triazagermacyclopentene mit $\text{R} = {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}, {}^t\text{Bu}_3\text{Si}, \text{Me}_2\text{SiN}_3$ und $\frac{1}{2}\text{Me}_2\text{Si}$ quantitativ das 1.3.2.4-Diazadigermacyclobutan (Vers. 80-83, 90-92).

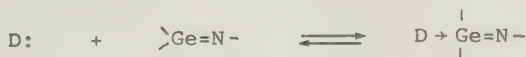
Eine zusätzliche Besonderheit weist die Thermolyse des Triazagermacyclopentens mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ auf (Versuche 75-79). Hier vermag sich das gebildete Germaketimin in die Si-N-Bindung des eingesetzten Triazagermacyclopentens einzuschieben:



Vielmalige weitere Einschiegung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ in die neue Ge-N-Bindung des Einschiegungsprodukts II-6 führt zu einem Polymeren II-15, welches als unlösliches Produkt aus dem Reaktionsmedium ausfällt^{*}) (II-6 und II-15 entstehen etwa in gleichen Mengen). Der prozentuale Anteil der Dimerisierung und Insertion von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ am Gesamtumsatz ist Lösungsmittelabhängig: der Dimerisationsanteil wächst auf Kosten des Insertionsanteils mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels^{**}):

	Bz, Pe	Et ₂ O	THF
Dimerisierung	0%	ca. 50%	84%
Insertion	100%	ca. 50%	16%

Die Lösungsmittelabhängigkeit ist wie folgt zu erklären: Das Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ bildet wie das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit Donoren Komplexe⁷⁵⁾ (vgl. auch Kap. 2.3.1.):



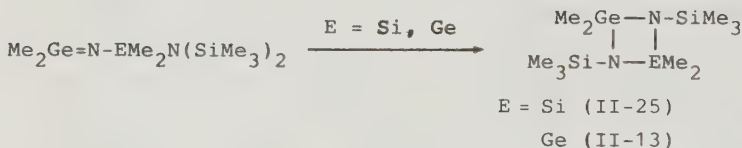
^{*}) Das Polymere entsteht nicht durch Einschiegung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ in Bindungen des Germaethen-Dimeren, wie ein Kontrollversuch ergab (Versuch 160).

^{**}) In THF erzeugtes $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ reagiert nicht mit Me_3SiN_3 (Versuche 108-109).

Als Komplekspartner können Triazagermacyclopentene, aber auch das Lösungsmittel dienen. Die Triazagermacyclopenten-Komplexe reagieren unter Bildung von II-6 bzw. II-15 ab, die Lösungsmittelkomplexe unter Bildung der Germaketimin-Dimeren.

Daß nur im Falle der Thermolyse des Triazagermacyclopentens mit $R = \text{Me}_3\text{Si}$ die Insertion beobachtet wird, hat offenbar sterische Gründe: Die Insertion von Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{R}$ mit sperrigen Gruppen R kann nicht mehr mit der Dimerisierung konkurrieren.

Die Thermolyse von II-6 führt ihrerseits ebenfalls nicht ausschließlich zu einem Germaketimin-Dimeren, sondern es bildet sich noch ein Isomerisierungsprodukt II-25 des aus II-6 erzeugten Germaketimins $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuche 84-86):



Ersichtlich schiebt sich die Germaketimin-Gruppe $\text{>Ge}=\text{N}-$ in eine Si-N-Bindung der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe ein. In entsprechender Weise führt auch die Thermolyse des Triazagermacyclopentens mit $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Ge}$ statt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}$ sowohl zum Germaketimin-Dimeren als auch zu einem Isomerisierungsprodukt II-13 (Versuche 87-89)**).

Der prozentuale Anteil der Dimerisierung und der Umlagerung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}\text{E}\text{Me}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ am Gesamtumsatz ist lösungsmittelabhängig: der Isomerisierungsanteil wächst auf Kosten des Dimerisierungsanteils mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels.

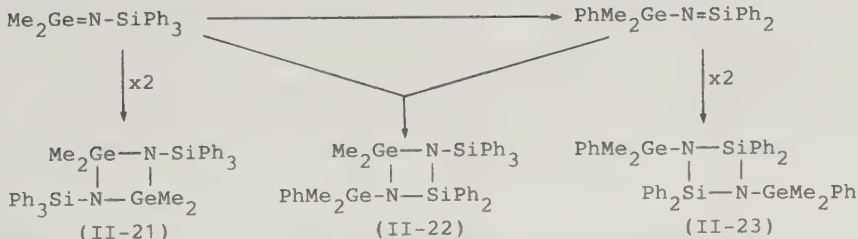
	$R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$			$R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$		
	Bz	Et_2O	THF	Bz	Et_2O	THF
% Dimerisierung	100	33	0	*)	*)	*)
% Isomerisierung	0	67	100	0	8	56

*) Ausbeute wegen Bildung von weiteren Nebenprodukten schwer bestimmbar.

**) Die Thermolyse von II-15 erfolgt unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$; möglicherweise isomerisiert sich das entstehende Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-(\text{SiMe}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3))_n\text{SiMe}_3$ analog $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Lösungsmittelabhängigkeit läßt sich wie folgt erklären: Die Isomerisierung stellt eine Reaktion 1.Ordnung, die Dimerisierung eine Reaktion 2.Ordnung dar. Die Reaktionshalbwertszeiten sind damit im ersteren Falle unabhängig, in letzterem Falle abhängig von der Konzentration an Germaketimin; sie nehmen in letzterem Falle mit abnehmender Konzentration zu. Ist nun die Konzentration an freiem Germaketimin - wie möglicherweise in basischen Lösungsmitteln - klein, so verläuft die Isomerisierungsreaktion rascher als die Dimerisierungsreaktion. (Eine andere Erklärung wäre, daß Donoraddukte des Germaketimins langsamer in Germaketimin-Dimere übergehen, während die Isomerisierungsgeschwindigkeit unabhängig davon ist, ob das Germaketimin mit einem Donor verknüpft ist oder nicht.) Bezüglich der ausgehend von Triazagermacyclopenten mit $R = \text{Me}_3\text{Si}$ möglichen Reaktionen vgl. Schema 3.

Eine Isomerisierungsreaktion ganz anderer Art erfolgt im Falle des aus dem Triazagermacyclopenten mit $R = \text{SiPh}_3$ erzeugbaren dem Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiPh}_3$: es bildet sich unter Umlagerung einer Phenylgruppe von Silicium zum Germanium ein Silaketimin $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{NGeMe}_2\text{Ph}$, welches dimerisiert (Versuche 90-93):



Offensichtlich ist also das Silaketimin in vorliegendem Falle thermodynamisch stabiler als das isomere Germaketimin.

Der prozentuale Anteil der Bildung der Produkte II-21/22/23 ist lösungsmittelabhängig: Der Anteil an II-23 wächst auf Kosten des Anteils an II-21 mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels; darüberhinaus beobachtet man Temperaturabhängigkeit:

		Pe	Bz	Bz	Et ₂ O	THF
	T (°C)	25	25	5	5	5
%II-21	+5	100	92	56	0	0
%II-22	+5	0	0	24	0	0
%II-23	+5	0	8	20	100	100

2.2.1.3. Erzeugung und Nachweis von Me₂Ge=NSiR₃ aus Triazagermacyclopenten

Für die intermediäre Bildung von Germaketiminen bei der Thermolyse der oben besprochenen Triazagermacyclopentene spricht vor allem die 1.Reaktionsordnung des Zerfalls, so daß also die Germaketimin-Dimeren nicht durch bimolekulare Reaktion der Triazagermacyclopentene entstanden sein können (Versuche 91-106). Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der nach 1.Ordnung zerfallenden Triazagermacyclopentene sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5 Kinetik des Zerfalls von Triazagermacyclopenten in Et₂O und Benzol

Nr.	$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{Ge} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \quad (\text{SiMe}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{a)} \end{array} $	T°C	Et ₂ O		C ₆ H ₆		Vers. Nr.
			10 ⁴ ·k(s ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	10 ⁴ ·k(s ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	
II-2	Me ₃ Si	70	4.85	23.8	6.36	18.1	100-101
II-3	^t BuMe ₂ Si	70	7.58	15.2	7.20	16.0	102-103
II-4	^t Bu ₂ MeSi	70	4.59	23.3	3.13	23.0	104
II-8	^t Bu ₃ Si	0	3.73	30.9	-	-	70a
II-5	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	60	11.93	9.7	-	-	106-107
II-6	(Me ₂ Si) ₂ NGeMe ₂	80	1.63	70.9	-	-	106a

a) R = Me₃C: k bei 100°C: 5.37 x 10⁻⁴s⁻¹ (τ_{1/2} = 21.5 min) in Et₂O, 4.42 x 10⁻⁴s⁻¹ (τ_{1/2} = 26.2 min) in Benzol.

Die Abhängigkeit der Thermolysegeschwindigkeit vom Rest R des Triazagermacyclopentens ist bisher nicht erklärbar (z.B. sehr rasche Thermolyse für $R = {}^t\text{Bu}_3\text{Si}$, sehr langsame Thermolyse für $R = {}^t\text{Bu}$).

Der Lösungsmiteleinfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit ist, wie bei konzertierten (2+3)-Cycloreversionen zu erwarten, gering (unpolarer Übergangszustand).

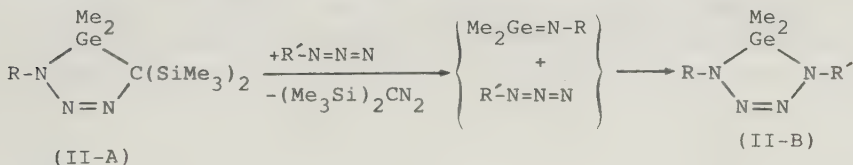
Bezüglich weiterer Hinweise auf die intermediäre Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge=NSiR}_3$ bei der Thermolyse von Triazagermacyclopenten vgl. Kap. 2.3.

2.2.2. Erzeugung von Germaketimin aus Tetraazagermacyclopenten durch thermische Cycloreversion

2.2.2.1. Darstellung und Charakterisierung einiger Tetraazagermacyclopentene

Wie gefunden wurde, bilden sich Tetraazagermacyclopentene allgemein aus Germaketimin

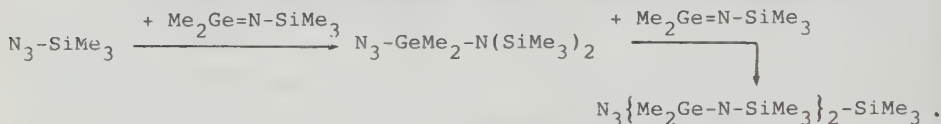
und Aziden. Zu ihrer Synthese thermolysiert man mit Vorteil Triazagermacyclopentene als Germaketiminquellen in Anwesenheit von Aziden RN_3 (Versuche 107-118):



($\text{R/R}' = \text{Me}_3\text{Si/Me}_3\text{Si}, {}^t\text{BuMe}_2\text{Si/}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi/}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}, {}^t\text{Bu}_3\text{Si/}^t\text{Bu}_3\text{Si}, \text{Ph}_3\text{Si/Ph}_3\text{Si}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2, {}^t\text{Bu/Me}_3\text{Si}, {}^t\text{Bu/}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu/}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}, {}^t\text{Bu/}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$).

Die Ausbeuten sind quantitativ mit Ausnahme der Umsetzung des Triazagermacyclopentens ($R = \text{Me}_3\text{Si}$) mit Trimethylsilylazid (Versuche 107-109). In letzterem Falle bilden sich noch die Produkte der reinen Thermolyse des Triazagermacyclopentens (das Germaketimin-Dimere, Insertionsprodukt von $\text{Me}_2\text{Ge=NSiMe}_3$ in die SiN-Bindung des Edukts, vgl. Kap. 2.2.1.2.). Darüberhinaus entsteht auch das Insertionsprodukt A-6 von $\text{Me}_2\text{Ge=NSiMe}_3$ in die SiN-Bindung

von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}_3$ sowie das Insertionsprodukt A-9 von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ in die GeN -Bindung des primär gebildeten Insertionsprodukts A-6

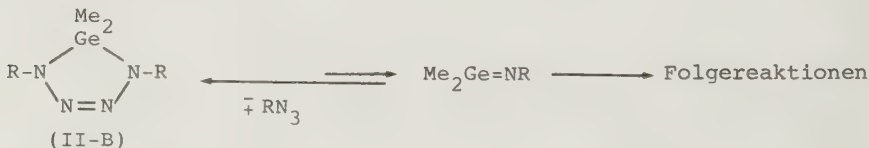


Der prozentuale Anteil der Bildung der einzelnen Produkte ist lösungsmittelabhängig: Die Ausbeute des erwünschten Tetraazagermacyclopentens wächst auf Kosten der übrigen Produkte mit abnehmender Basizität des Lösungsmittels; sie beträgt aber selbst in Benzol nur ca. 27% (Ausbeute in THF : 0%).

In Tabelle 6 sind die synthetisierten Triazagermacyclopentene zusammen mit einigen Verbindungsdaten aufgeführt. Es handelt sich um farblos-kristalline, in organischen Medien gut lösliche, thermisch bei Raumtemperatur und darüber stabile Verbindungen (Tetraazagermacyclopentene sind stabiler als Triazagermacyclopentene (Kap. 2.2.1.1.) sowie Tetraazasilacyclopentene⁶⁾).

2.2.2.2. Thermolyse von Tetraazagermacyclopenten

Die synthetisierten symmetrisch substituierten Tetraazagermacyclopentene zersetzen sich thermisch um 100°C unter $[2+3]$ -Cycloreversion in Germaketimine und Azide (Versuche 119-123), wobei sich die Germaketimine in Folgereaktionen stabilisieren ($\text{R} = {}^t\text{Bu}_n\text{Me}_{3-n}\text{Si}$ mit $n = 0-3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$)^{*)}:



Da das gebildete Azid seinerseits mit dem Germaketimin reagiert, verschiebt sich das wiedergegebene Gleichgewicht mit zunehmendem Reaktionsumsatz zunehmend auf die linke Seite, d.h. die Zerfallsgeschwindigkeit der Tetraazagermacyclopentene nimmt in gleicher Richtung ab.

*) Unterschied zu entsprechend substituierten Tetraazasilacyclopenten, die teilweise auch isomerisieren⁶⁾.

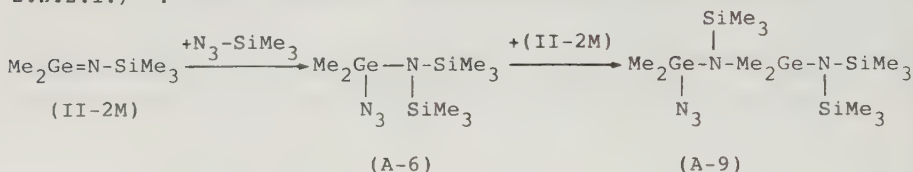
Tab. 6 Kenndaten synthetisierter Tetraazagermacyclopentene (II-B).

Verb. Nr.	R	Me₂ Ge R-N N=N N-R' R'	Schmp. Zers.ca.ab °C (τ _{1/2} ≈ 30min)	¹ H-NMR (Lsm. = Benzol)		UV(Cyclohexan) λ _{max} [nm] (ν̄)	Vers.- Nr.		
				Me ₂ Ge	R				
II-29	Me ₃ Si	Me ₃ Si	112	120	48.5	21.5	= R	251 (39800)	107
II-32	^t BuMe ₂ Si	^t BuMe ₂ Si	103	120	37.9	21.8 95.5 (Me) (^t Bu)	= R	252 (39700)	110
II-34	^t Bu ₂ MeSi	^t Bu ₂ MeSi	152	130	36.9	-0.4 99.4 {Me} (^t Bu)		255 (39200)	111
II-36	^t Bu ₃ Si	^t Bu ₃ Si	132	100	63.7	111.0	= R	255 (39200)	114
II-37	Ph ₃ Si	Ph ₃ Si	157	100	-13.8	650 (m)	= R	264 (37800)	112
II-38	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	54	110	-	24.4 (SiMe ₃)	= R	253 (39500)	113
II-28	^t Bu	Me ₃ Si	71	80	31.0	116.2	23.9	-	115
II-33	^t Bu	^t BuMe ₂ Si	59	-	34.4	115.2	17.3 92.3 (Me ₂ Si) (^t BuSi)	-	116
II-35	^t Bu	^t Bu ₂ MeSi	72	-	36.7	115.1	-1.4 101.1 (MeSi) (^t Bu ₂ Si)	-	117
II-39	^t Bu	(Me ₃ Si) ₂ NCMe ₂	91	130	41.3	119.0	21.5 56.4 (Me ₃ Si) (Me ₂ Ge)	-	118

Eine Folgereaktion besteht in jedem Falle in der Dimerisierung des Germaketimins:



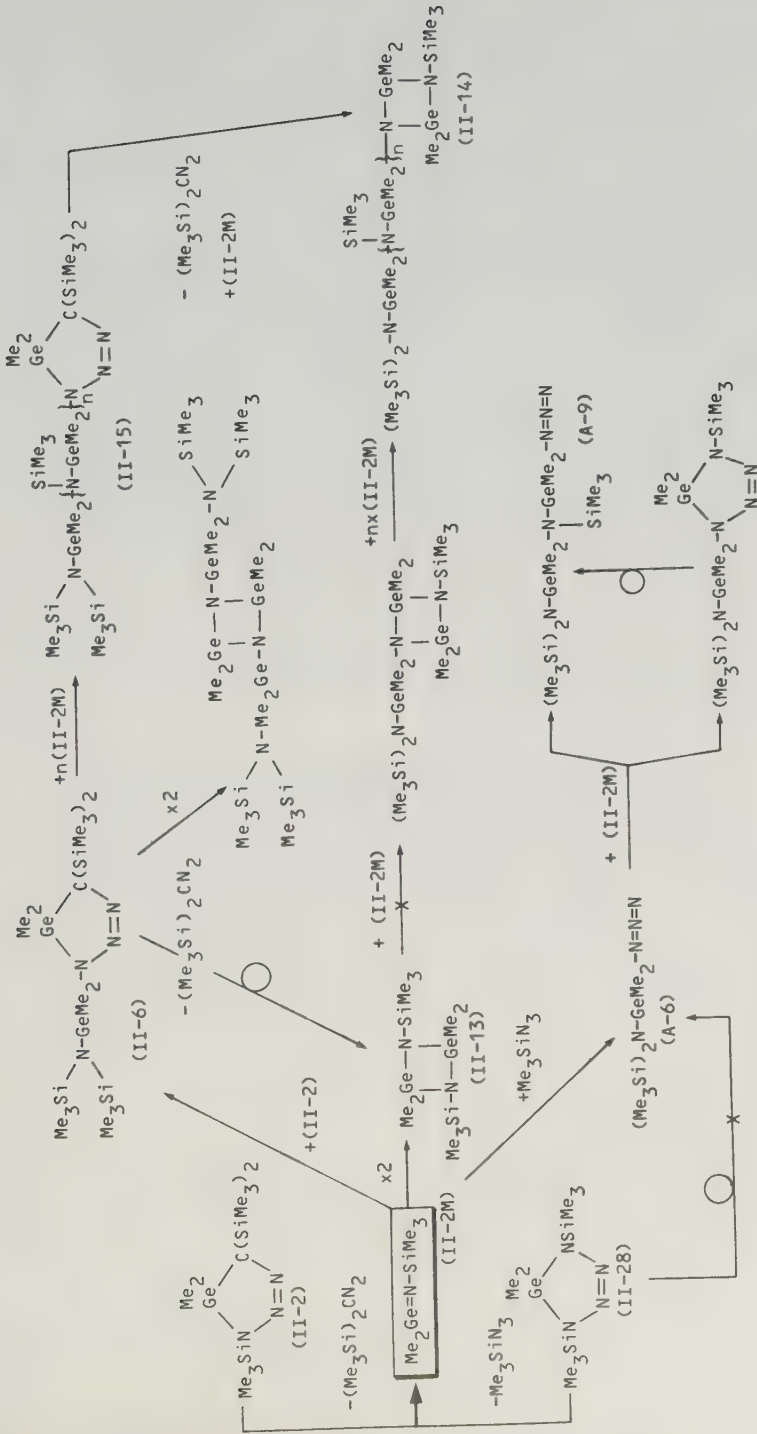
Bei der Thermolyse der Tetraazagermacyclopentene ($\text{R} = \text{}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$) erfolgt quantitative Bildung des Germaketimin-Dimeren (Versuche 120-121). Die Thermolyse des Tetraazagermacyclopentens mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ führt demgegenüber auch noch (zu ca. 40%) zum Insertionsprodukt des gebildeten Germaketimins in die SiN -Bindung des gebildeten Azids, wobei das hierbei entstehende Produkt nochmals (zu 13%) mit dem Germaketimin unter Insertion reagiert (Versuch 119; vgl. Kap. 2.2.2.1.)^{*)}:



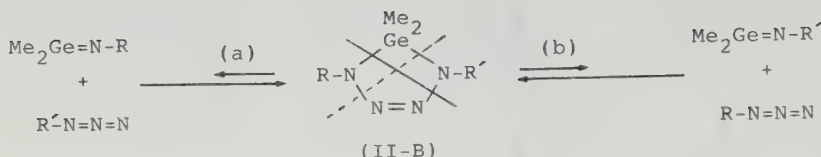
Bzgl. der ausgehend von Tetraazagermacyclopenten mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ möglichen Reaktionen vgl. Schema 3. Auch das durch Thermolyse des Tetraazagermacyclopentens mit $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ erzeugbare Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ stabilisiert sich außer durch Dimerisierung (42%) auf andere, bisher nicht geklärte Weise (Vers. 123).

Die synthetisierten asymmetrisch substituierten Tetraazagermacyclopentene können sich thermisch unter (2+3)-Cycloreversion in zwei verschiedene Paare von Germaketimin und Azid aufspalten (Vers. 157, 158):

^{*)} Das Produkt A-6 könnte sich auch direkt aus dem Tetraazagermacyclopenten ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) gebildet haben. Hiergegen spricht, daß sich alles durch Verbindungsthermolyse entstanden gedachtes $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ abfangen läßt (z.B. mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, Me_3SiN_3 ; Vers. 119, 129). Das Produkt A-9 könnte sich auch auf dem Wege über eine (2+3)-Cycloaddition von A-6 an $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ mit anschließender Umlagerung des Addukts bilden. Die Spaltung des Addukts wie die Insertion von II-2M in A-6 führen aber wohl über das gleiche Zwischenprodukt, nämlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3$ x $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$, zum Produkt A-9.



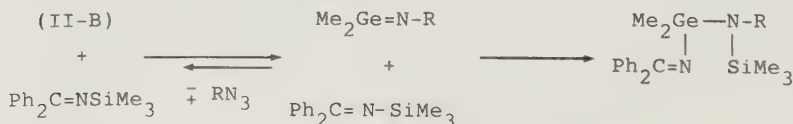
Scheme 3. Thermolysis von Triaza- bzw. Tetraazagermacyclo-penten mit stickstoffgebundenen Me₃Si-Gruppen



Beide Wege (a) und (b) werden offenbar im Falle des Tetraazagermacyclopentens mit $\text{R/R}' = \text{}^t\text{Bu/SiMe}_3$ beschriftet (Versuch 157) und zwar Weg (a) zu 72%, Weg (b) zu 28% (gebildetes $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ schiebt sich in die SiN-Bindung des Edukts ein, über das Schicksal von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}^t\text{Bu}$ ist nichts bekannt (Polymerisation, Umlagerung?)). Das Tetraazagermacyclopenten mit $\text{R/R}' = \text{}^t\text{Bu/SiMe}_2^t\text{Bu}$ zerfällt demgegenüber hauptsächlich unter Abspaltung von $\text{}^t\text{BuN}_3$ (Weg (b) (Versuch 158)). Entsprechendes gilt möglicherweise für das Tetraazagermacyclopenten mit $\text{R/R}' = \text{}^t\text{Bu/GeMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, welches aber langsamer als die zuvor genannte Verbindung zerfällt (Versuch 158).

2.2.2.3. Erzeugung und Nachweis von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ aus Tetraazagermacyclopenten

Für die intermediäre Bildung von Germaketiminen bei der Thermolyse der oben besprochenen Triazagermacyclopentene spricht vor allem die 1. Reaktionsordnung des Zerfalls der Verbindung in Anwesenheit des Germaketimin-Fängers $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Versuche 133-137):



(In Abwesenheit eines Fängers verlangsamt sich der Verbindungszersall (Rückreaktion mit dem Azid)).

Die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der nach erster Ordnung in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ zerfallenden Tetraazagermacyclopentene sind in Tab. 7 zusammengestellt:

Tab. 7 Kinetik des Zerfalles von Tetraazagermacyclopenten in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Lsm. = Benzol).

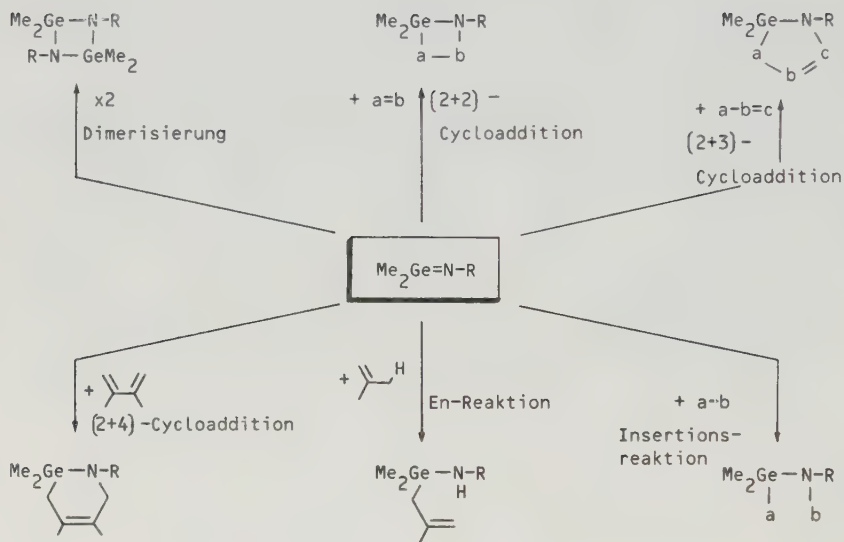
Verb. Nr.	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	C_6H_6			Versuchs Nr.
		T (°C)	$10^4 k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\tau_{1/2} \text{ [min]}$	
II-29	Me_3Si	120	3.30	26.0 ^{a)}	133
II-32	tBuMe_2Si	125	17.95	6.4	134
II-34	tBu_2MeSi	140	23.30	4.9	135
II-38	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$	110	5.80	20.0	136

a) In Abwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ thermolysiert das Edukt ebenfalls nach erster Ordnung (Fänger ist das Edukt) mit gleicher Halbwertszeit.

Bezüglich weiterer Hinweise auf die intermediäre Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ bei der Thermolyse von Tetraazagermacyclopenten vgl. Kap. 2.3.

2.3. Reaktivität der Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$

In analoger Weise wie Silaketimine des Typs $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ ⁶⁾ vermögen auch Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ mit Einfachbindungssystemen a-b unter Insertion in die ab-Bindung und mit Doppelbindungssystemen a=b, a=b=c oder a=b-c=d unter (2+2)-, (2+3)- oder (2+4)-Cycloaddition bzw. mit a=b-c-H unter En-Reaktion zu reagieren (vgl. Schema 4). Die Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ stellt einen Spezialfall einer (2+2)-Cycloaddition dar.

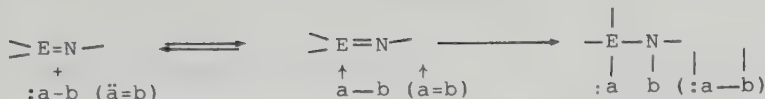


Schema 4 Reaktivität der Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$.

2.3.1. Insertionen und (2+2)-Cycloadditionen*

Insertionen von Germaketimininen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ in polare a-b-Einfachbindungssysteme sowie (2+2)-Cycloadditionen der ungesättigten Germaniumverbindungen an Doppelbindungssysteme a=b (E = Ge in nachfolgenden Gleichungen) erfolgen wohl analog entsprechender Reaktionen des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Kap. 1.3.1.) und der Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ ⁶⁾ (E = Si in nachfolgenden Gleichungen) auf zweistufigem Wege:

*) In der Literatur sind bisher Insertionen in O-H-, C-O- und Ge-N-Bindungen und (2+2)-Cycloadditionen an $\text{PhHC}=\text{O}$ beschrieben (vgl. Kap. 2.1.1.)



Ein Hinweis auf die Existenz der postulierten Donoraddukte von Germaketiminen wurde im Falle der Thermolyse des Triazagermacyclopentens mit $R = {}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ in Anwesenheit der Base Me_2NEt erhalten (Versuch 70b).

Insertionen: Das Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge=NSiMe}_3$ erzeugt aus einem Triazagermacyclopenten bei 70°C (vgl. 2.2.1.2.), setzt sich, wie gefunden wurde, analog $\text{Me}_2\text{Si=NSiMe}_3$ ⁶⁾ mit Alkoholen wie Methanol oder Isopropanol unter Insertion in die O-H-Bindung um ($R = \text{Me}_3\text{Si}$, $R' = \text{Me}$, Me_2CH ; Versuche 151-154).



Isopropanol reagiert hierbei etwas rascher als Methanol (Versuch 151a). Entsprechende Insertionen beobachtet man im Falle der Germaketimine mit $R = {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (erzeugt aus Triazagermacyclopenten bei 70°C ; vgl. 2.2.1.2.) bzw. $R = {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (erzeugt aus Triaza- bzw. Tetraazagermacyclopenten bei 70 bzw. 120°C ; vgl. 2.2.1.2. und 2.2.2.2.) (Versuche 151-154).

Ebenfalls glatte Insertion von Germaketiminen beobachtet man in Si-N-Bindungen. So reagieren die Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge=NR}$ mit $R = \text{Me}_3\text{Si}$, ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NEMe}_2$ ($E = \text{Si}$, Ge), erzeugt aus Triaza- und Tetraazagermacyclopenten bei ca. 70 und 120°C (vgl. 2.2.1.2. und 2.2.2.2.) mit $\text{Ph}_2\text{C=NSiMe}_3$ quantitativ unter Insertion (Versuche 124-132):

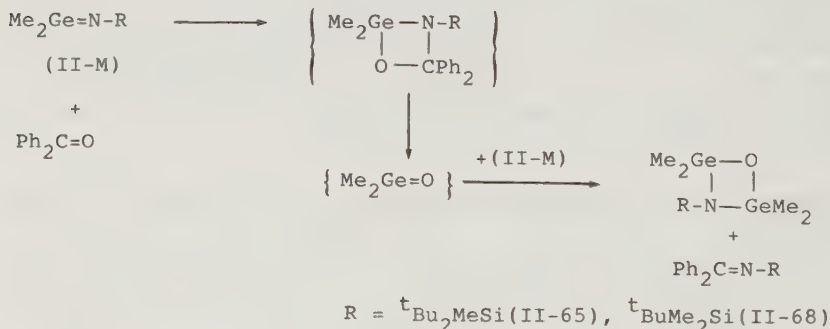


In diesem Zusammenhang sei auch auf Insertionen von $\text{Me}_2\text{Ge=NSiMe}_3$ in die SiN-Bindung von Trimethylsilylazid (vgl. Kap. 2.2.2.2. und Versuche 107-109, bzw. 119) bzw. von silyliertem Triazagermacyclopenten (Kap. 2.2.1.2. und Versuche 107-109) oder Tetraazagermacyclopenten (vgl. Kap. 2.2.2.2. und Versuch 157) hingewiesen. Eine Einschlebung in eine C-H-Bindung erfolgt möglicher-

weise im Zuge des Umsatzes von Cyclopentadien mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}^t\text{Bu}_2$ (Versuch 147).

(2+2)-Cycloadditionen: Ähnlich wie (2+2)-Cycloadditionen des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe})_2$ (Kap. 1.3.1.) sind auch solche der Germaketimine nicht sehr bevorzugt (Ausnahme: Germaketimin-Dimerisierung). Dementsprechend reagieren die oben erwähnten Germaketimine mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ausschließlich unter Insertion und mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CMe}_3$ überhaupt nicht (Versuche 124-132; bei letzteren Reaktionen bilden sich nur die normalen Produkte der Germaketimin-Stabilisierung). Auch Methylvinylether lagert sich nicht mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}^t\text{Bu}_2$ zu einem (2+2)-Cycloaddukt zusammen (Versuch 161).

Die Produkte II-65 und II-66 der Reaktion von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}^t\text{Bu}_2$, erzeugt aus einem Triaza- bzw. Tetraazagermacyclopenten (vgl. 2.2.1.2., 2.2.2.2.), mit Benzophenon sprechen für die intermediäre Bildung eines (2+2)-Cycloaddukts (Versuche 155, 156):



(Darüberhinaus bildet sich noch das Germaketimin-Dimere, falls das Germaketimin bei 70°C (anstatt 120°C) erzeugt wird.) Keine Reaktion von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit dem Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ wurde beobachtet (nur "normale" Thermolyse der betreffenden Germaethenquelle; Versuche 155, 156). Bzgl. des Verhaltens von Aceton vgl. unter En-Reaktionen, Kap. 2.3.4.

2.3.2. (2+3)-Cycloadditionen ^{*)}

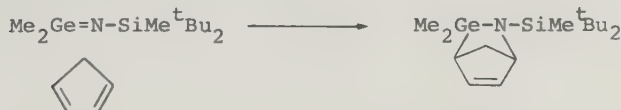
Azide $R'N_3$ setzen sich mit Germaketiminen, erzeugt aus Triaza-germacyclopenten, zu (2+3)-Cycloaddukten um (Versuche 107-118):



Bezüglich Einzelheiten vgl. das Kapitel 2.2.2.1. und auch 1.3.2.. Reaktionen der Germaketimine mit dem Diazomethan ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ wurden nicht beobachtet (irreversible [2+3]-Cycloreversion von Triazagermacyclopenten, vgl. Kap. 2.2.1.2.).

2.3.3. (2+4)-Cycloadditionen ^{**)}

Das Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$, generiert aus einem Triaza-germacyclopenten (vgl. Kap. 2.1.1.2.) bei 70°C , setzt sich mit Cyclopentadien zu einem (2+4)-Cycloaddukt in hoher Ausbeute um (Versuch 147):



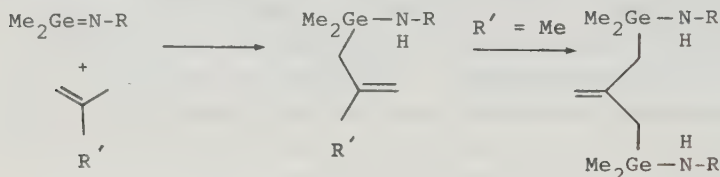
(Als Nebenprodukt entsteht möglicherweise noch das Insertionsprodukt des Germaketimins in eine C-H-Bindung des Cyclopentadiens.) Ob sich 2,3-Dimethylbutadien unter [2+4]-Cycloaddition an die Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ und $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ addiert, konnte noch nicht eindeutig klargestellt werden (Versuche 139-146; Dimethylbutadien reagiert mit Germaketiminen bevorzugt unter En-Reaktion).

^{*)} In der Literatur wird bisher nur über eine (2+3)-Cycloaddition mit $\text{PhCH}=\text{NPh}$ berichtet (vgl. Kap. 2.1.1.).

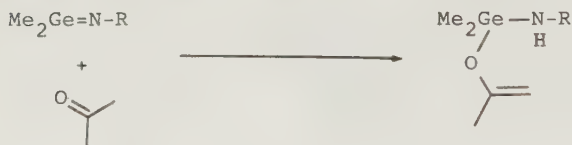
^{**)} In der Literatur ist bisher keine (2+4)-Cycloaddition eines Germaketimins beschrieben. Zum Mechanismus vgl. 1.3.3.1..

2.3.4. En-Reaktionen ^{*)}

Wie gefunden wurde, reagieren die Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$), generiert aus Triaza- und Tetraazagermacyclopentenen bei 70 und 120°C (vgl. 2.2.1.2. und 2.2.2.2.) mit 2.3-Dimethylbutadien ($\text{R}' = \text{CMe}=\text{CH}_2$) glatt zu En-Reaktionsprodukten ab (Versuche 139-146):



In entsprechender Weise reagiert Isobuten ($\text{R}' = \text{Me}$) mit dem Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N-SiMe}^t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}^t\text{Bu}_2$) zu einem En-Reaktionsprodukt ab, welches seinerseits nochmals unter En-Reaktion mit dem Germaketimin reagieren kann (Versuch 148). Schließlich bildet auch Aceton mit dem zuletzt genannten Germaketimin ein En-Reaktionsprodukt (Versuche 149,150):



^{*)} In der Literatur ist bisher keine En-Reaktion eines Germaketimins beschrieben. Zum Mechanismus vgl. 1.3.4.1.

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitsmethoden

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff unter Stickstoff als Schutzgas an einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Der käufliche, nachgereinigte Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff durch einen geheizten Kupferkatalysator geschickt und zur Trocknung durch Türme geleitet, die mit Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren. Die Hochvakuumapparatur bestand aus einem System von vier Fallen, dem eine Ölpumpe sowie eine Quecksilberdiffusionspumpe vorgeschaltet war.

Beim Arbeiten mit gasförmigen Stoffen wurden diese bei Raumtemperatur in einen, am HV evakuierten Kolben bekannten Volumens, der an einer Zwischenfalle angeschlossen war, eingelassen. An dem mit dieser Zwischenfalle verbundenen Quecksilbermanometer wurde der Druck und über die allgemeine Gasgleichung die Molmenge des Gases bestimmt, welches sodann, nach Verschließen des Kolbens und Evakuieren der Zwischenfalle, in das ebenfalls evakuierte, auf -196°C gekühlte Reaktionsgefäß umkondensiert wurde.

Kältebäder wurden durch Kühlung von Aceton oder Petrolether mit Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff bereitet. Die genannten Kühlmittel wurden auch mit einem Gerät des Typs Cryo-Cool CC-100 der Firma Neslab bis -90°C abgekühlt.

Versuche in Glasbombenrohren bzw. NMR-Röhrchen wurden folgendermaßen durchgeführt: Nach Einfüllen der Reaktanden und des Lösungsmittels wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, am HV evakuiert, abgeschmolzen und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Die Bomben- bzw. NMR-Rohre wurden nach beendeter Reaktion an einer Arbeitsfalle unter Schutzgas geöffnet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden extrem trocken und sauerstofffrei in Umlaufapparaturen gehalten. Diethylether, Tetrahydrofuran bzw. Pentan wurden über Benzophenon/Natrium bzw. Kalium-Natrium-Legierung rückflußgekocht. Benzol wurde über Calciumhydrid getrocknet. Methanol wurde zur Absolutierung von Natrium-

methylat abdestilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Diene, welche häufig eingesetzt wurden, waren über Molekularsieb 4 Å getrocknet aufbewahrt.

1.2. Meßmethoden

Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Kernresonanzspektrometer Varian FT80A

Kernresonanzspektrometer Jeol FX90Q

Massenspektrometer Varian CH7

Präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatograph 830 , Fa. DuPont mit UV- und Brechungsindexdetektor

UV-Spektralphotometer Zeiss DMR 10

Im Falle der ^1H -NMR-Spektren bedeutet ein positives Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung in Bezug auf den internen Standard (i-TMS). Die chemischen Verschiebungen der Germylverbindungen in Diethylether sind - wie gefunden - häufig jenen in Pentan, Tetrahydrofuran und Tetrachlorkohlenstoff ähnlich und unterscheiden sich meist nur von denen in Benzol. Deshalb werden zur ^1H -NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Substanzen häufig die Verschiebungen in Benzol und einem weiteren der oben angeführten Lösungsmittel angegeben. Kopplungen werden folgendermaßen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, J = Kopplungskonstante in Hz.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der meist luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in der Weise durchgeführt, daß dieselben entweder - bei relativ leichtflüchtigen Verbindungen - über einen Ganzglaseinlaß mit Young-Hahn in das Spektrometer eingegeben , oder - bei schwerflüchtigen Verbindungen - in einem Quarzglasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht wurden.

Die beschriebenen Massenspektren geben die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke wieder. Bei den Zerfallsspektren von chlor- bzw. bromhaltigen Verbindungen werden die Massenpeaks mit dem häufigsten Isotop (^{35}Cl bzw. ^{79}Br) angeführt.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Molekülmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt. Aus den Isotopenmustern der Molekülionen bzw. der Bruchstücke wurde die Anzahl der Halogen-, Silicium- und Germaniumatome abgeleitet. Bei kleinen Ansätzen wurde die Ausbeute normalerweise durch Ausmessen der ^1H -NMR-Signalflächen bzw. durch Integration mittels des Kernresonanzspektrometers bestimmt.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

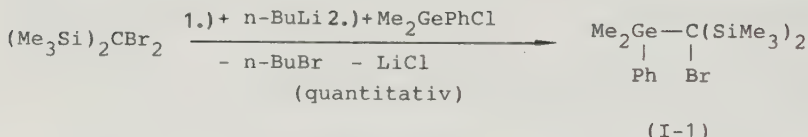
Me_3SiCl , Me_2SiHCl , Me_2SiCl_2 , MeSiHCl_2 , HSiCl_3 , Ph_3SiH , Me_3GeCl , CBr_4 , PhBr , Magnesium, Lithium, Natrium, Kalium, Silberfluorid, Natriumazid, n-Butyllithium in Hexan, tert.-Butyllithium in Pentan, Phenyllithium in Ether/Benzol, Buta-1.3-dien, trans-Penta-1.3-dien, cis-Penta-1.3-dien, 2-Methylbuta-1.3-dien, 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien, trans,trans-Hexa-2.4-dien, trans,cis-Hexa-2.4-dien, Propen, i-Buten, Methanol, Ethanol, Phenol, Thiophen, Trimethylamin, Dimethylethylamin, Diethylmethylamin, Pyridin, Benzophenon, Aceton, Anthracen, Naphthalen, Chlor, Brom, Distickstoff(I)oxid, Dicyclopentadien, Di-n-butylether, 2.3.4.5.6-Pentafluorphenol, 2.6-Dichlorphenol

2.2. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Verbindung	Literatur	Verbindung	Literatur
GeCl_4	52	$^t\text{BuN}_3$	40,48
Me_4Ge	41,46,47	Me_3SiN_3	39
Me_2GeCl_2	42,45	$^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	34
Me_2PhGeCl	42,43	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	6
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$	32	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	35,36
MeONa	33	Ph_3SiN_3	37,38
PhONa	33	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	37
PhSNa	33	$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$	analog 37
GaCl_3	49	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	51
$^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$	53	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3$	37
		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3$	analog 37

Meinem Kollegen Herrn Dr.H. Köpf danke ich für die freundliche Überlassung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^t\text{Bu}$, Herrn Dr.P. Karampatses und Herrn Dipl.-Chem. E. Kühnel danke ich für die Bereitstellung von Aziden; Herrn Dr.O. Schieda danke ich für die Überlassung von Silbersalz des Phosphorsäurediphenylesters.

2.3. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylgerman: $\text{Me}_2\text{GePhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$:



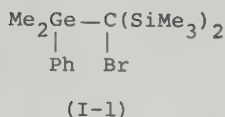
Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 20.87 g (65.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 300 ml Ether und 150 ml THF tropft man eine äquimolare Menge an n-BuLi in Ether und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Es entsteht eine orangegelbe Lösung. Daraufhin wird eine Lösung von 14.08 g (65.6 mmol) PhMe_2GeCl in 20 ml Ether zugetropft. Man läßt auftauen, wobei sich bei ca. -80°C die Lösung zu entfärben beginnt und gleichzeitig ein farbloser Niederschlag (LiCl) ausfällt.

Ein nach dem Auftauen gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich nur zwei Hauptsignale bei 8.7 und 60.0 Hz (in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, Flächenverhältnis 3:1), die Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylgerman zugeordnet werden können, das sich fast quantitativ gebildet hat.

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten n-Butylbromids wird der Vorlauf bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ abgenommen. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem LiCl ab und wäscht 3 mal mit Pentan nach. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, und das reine Produkt in einen Fiffi-Kolben destilliert, wo es bald auskristallisiert.

Ausbeute: 23.58 g (56.4 mmol; 86% d.Th) Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylgerman(I-1).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-phenylgerman (I-1):



farblose, bei RT zerfließende
Kristalle

Analysen: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrSi}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	43.10	6.99	418.06
gef.	41.85	6.71	418 (MS)

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	8.3	60.0	650 (m)
CCl_4	12.6	63.8	645 (m)
Bz	10.3	54.9	verd.
<u>Zuordnung:</u> Me_3Si Me_2Ge Ph			

Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
418	Si_2GeBr	$(\text{M})^+$	47
403	Si_2GeBr	$(\text{M}-\text{Me})^+$	33
324	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me}, \text{Br})^+$	15
309	Si_2Ge	$(\text{M}-2\text{Me}, \text{Br})^+$	2
286	Si_2Br	$((\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CBrPh})^+$	12
235	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CPh})^+$	29
220	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCSiMe}_3\text{Ph})^+$	10
205	Si_2	$((\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CPh})^+$	12
181	Ge	$(\text{MeGePh})^+$	100
128	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCSiMe}_2)^+$	21
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	11
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	15

3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylphenylgerman mit Brom.

Zu 16.13 g (38.58 mmol) $\text{Me}_2\text{GePhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ werden bei RT 7 ml (ca. 21g, 131 mmol) Brom langsam zugetropft, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Nach 2-stündigem Rückflußkochen ist die Reaktion - laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum - beendet.

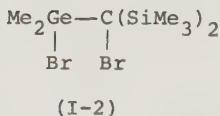
Zur Aufarbeitung werden überschüssiges Brom und entstandenes Brombenzol bis $60^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abgezogen und anschließend das Produkt bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$ in ein gekühltes Rohr sublimiert.

Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

Ausbeute: 14.30 g (33.96 mmol; 88% d.Th.) Bis(trimethylsilyl)brom-methyl-dimethylbromgerman (I-2).

Anm.: Bei 140°C beginnt langsam die Zersetzung der Verbindung (I-2).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyldimethylbromgerman(I-2):



farblose Kristalle

Zers.P.: 191°C (dunkelbraun)

subl. bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel. Molekülmasse
ber.	25.69	5.75	420.86
gef.	25.82	5.60	422

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et_2O	28.5	93.1
Bz	24.4	75.7
CCl_4	27.4	89.4
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge

Massenspektrum (15 eV):

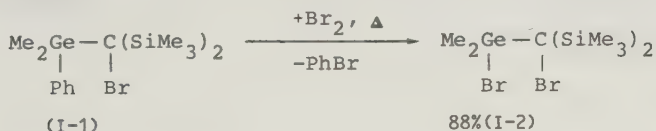
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
422	Si ₂ GeBr ₂	(M) ⁺	6
407	Si ₂ GeBr ₂	(M-Me) ⁺	44
341	Si ₂ GeBr	(M-Br) ⁺	4
327	Si ₂ GeBr	(M-Me, Br) ⁺	7
268	SiGeBr	(Me ₂ GeBrC(SiMe ₃) [†]) ⁺	100
239	Si ₂ Br	((Me ₃ Si) ₂ CBr) ⁺	4
224	Si ₂ Br	((Me ₂ Si)C(SiMe ₃)Br) ⁺	18
209	Si ₂ Br	((Me ₂ Si) ₂ CBr) ⁺	7
143	Si ₂	((Me ₂ Si)C(SiMe ₃)) ⁺	6
128	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	10
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	9
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	50
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	23

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	418	419	420	421	422	423	424	425	426
ber. %	58.6	18.4	99.2	32.9	100	26.5	51.6	10.2	10.1
gef. %	56.0	19.5	98.0	31.5	100	25.0	52.0	11.5	10.5

(Isotopenmuster beginnt bei m/z = 416).

Ergebnis:



Versuch 2: Umsetzung von Bis(trimethyl)brommethyldimethyl-
bromgerman mit Silberfluorid.

Unter Lichtausschluss werden 6.04 g (14.32 mmol) Me₂GeBrCBr(SiMe₃)₂ und 2.24 g (17.66 mmol; Stöchiometrie; 1:1.2) getrocknetes AgF 2 Tage in siedendem THF umgesetzt.

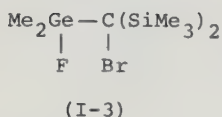
Nun läßt man unter Rühren auf RT kommen. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (in THF, gg.i-TMS): 22.7, 22.8, 60.3 und 67.1 Hz mit dem Flächenverhältnis 3:3:1:1, entsprechend quantitativer Umsetzung.

Man frittet von überschüssigem AgF und gebildetem AgBr ab und sublimiert bei 50°C/HV nach Abziehen des Lösungsmittels in ein Fiffi-Kölbchen.

Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

Ausbeute: 3.2 g (8.82 mmol, 82 % d.Th) Bis(trimethylsilyl)-brommethyl-dimethylfluorgerman (I-3).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylfluorgerman(I-3):



farblose Kristalle

Fp.: 138°C

subl. bei 50°C/HV

Analysen: C₉H₂₄FBrSi₂Ge

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	30.03	6.66	359.95
gef.	29.79	6.54	360 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg.i-TMS			
THF	22.4	22.9	60.0	66.6
Et ₂ O	22.7	23.4	59.3	65.9
CCl ₄	22.7	28.5	60.3	67.1

Zuordnung: (Me₃Si)₂ Me₂Ge

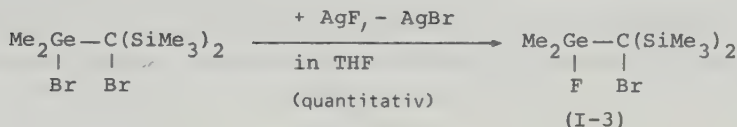
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
360	Si ₂ GeBr	(M) ⁺	1
346	Si ₂ GeBr	(M-Me) ⁺	30
327	Si ₂ GeBr	(M-Me, F) ⁺	2
268	SiGeBr	(Me ₂ GeCBrSiMe ₃) ⁺	99
162	Si ₂	(Me ₃ SiCFSiMe ₂) ⁺	18
147	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	30
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	6
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	100
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	50

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	356	357	358	359	360	361	362	363	364
ber. %	29.7	6.0	71.4	25.5	100	31.3	73.3	14.8	16.6
gef. %	25.5	5.0	71.0	24.5	100	30.5	72.0	15.0	17.0

Ergebnis:

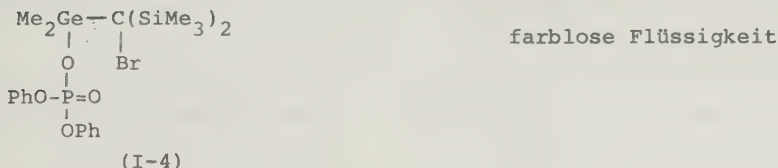


Versuche 3 und 4: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-brommethyl-dimethylbromgerman mit Silbersalzen R'OAg:
R' = P(O)Ph₂, P(O)(OPh)₂.

Aquimolare Mengen von Me₂GeBrCBr(SiMe₃)₂ und R'OAg werden in THF zusammengegeben und unter Lichtausschluß etwa 24 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird das Lsm. im HV abkondensiert. Man nimmt in Pentan auf, frittet vom entstandenen AgBr ab und wäscht 3 mal mit Pentan aus. Das Lösungsmittel wird bei RT/HV abgezogen. Ein ¹H-NMR-Spektrum vom farblosen Rückstand zeigt, daß die Umsetzung in quantitativer Ausbeute zu Germylestern Me₂GeOR'CBr(SiMe₃)₂ geführt hat.

Anm.: Die Germylester waren nicht zur Kristallisation zu bringen.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylgermyl-diphenylphosphorsäureester (I-4):



Analysen: C₂₁H₃₄PO₄BrSi₂Ge

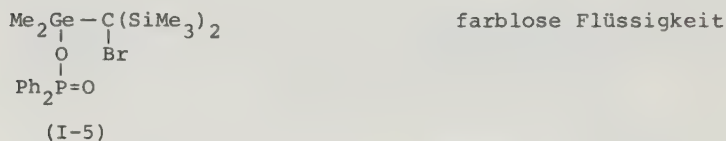
	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	42.74	5.81	590.32
gef.	43.72	5.70	—

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	21.2	77.1	635 (m)
CCl_4	19.0	76.6	643.8 (m)
Zuordnung	Me_3Si	Me_2Ge	$(\text{PhO})_2$

MS: Im Massenspektrum gab es keinen Molekülpeak.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylgermyl-diphenylphosphinsäureester (I-5):



Analysen: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{PO}_2\text{BrSi}_2\text{Ge}$

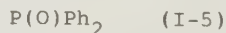
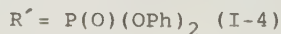
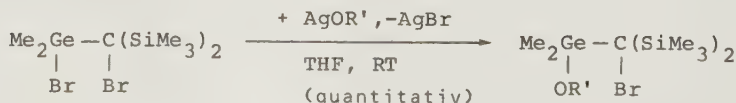
	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	45.18	6.14	558.26
gef.	44.11	5.94	—

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	21.2	72.2	651 (m)
THF	21.7	72.0	650 (m)
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	Ph

Im MS gab es keinen $(\text{M})^+$ -peak.

Ergebnisse:



Versuch 5-7: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-
bromgerman mit RONA (RO = MeO, PhO, PhS).

Zu einer Lösung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (ca. 3 g, 7 mmol) in 50 ml THF wird NaOR in 1-2 fachem Überschuß gegeben und das Gemisch 2 Tage am Sieden gehalten. Ein daraufhin gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt quantitativen Umsatz an.

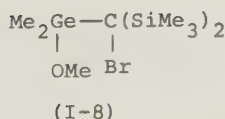
Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im ÖV abgezogen. Man nimmt in Pentan auf, frittet vom entstandenen NaBr und überschüssigen NaOR ab und wäscht 3 mal mit Pentan aus. Nach Abziehen des Pentans wird der Rückstand im HV bei 50°C (RO=MeO), bzw. 80°C (RO=PhO), bzw. 100°C (RO=PhS) in ein Fiffi-Kölbchen destilliert. Einzelheiten sind der Tabelle zu entnehmen.

Vers.Nr	Edukte (mmol)			Produkte mmol (%Ausbeute)
	(RO)	(I-2)	NaOR	
5	(MeO)	8.31	10.80 (1:1.3)	6.48 (78)
6	(PhO)	9.78	11.74 (1:1.2)	8.99 (92)
7	(PhS)	7.79	8.96 (1:1.2)	6.54 (84)

Die Rohausbeuten sind - laut ^1H -NMR-Spektren - quantitativ.

Anm.: Ein analog durchgeführter Versuch mit $^t\text{BuONa}$ führte zum Ergebnis, daß selbst nach einer Woche in siedendem THF erst ca. 60% reagierten. Ein daraufhin gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 23.1, 57.6, 109.1 Hz (in THF) neue Signale im Flächenverhältnis 6:2:3, die der Verbindung $\text{Me}_2\text{GeO}^t\text{BuCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ zugeordnet werden können. Auf die weitere Aufarbeitung wurde wegen des Nebenprodukts (mit Signalen bei 11.9, 27.3 Hz im ^1H -NMR-Spektrum) sowie nicht umgesetzter Ausgangsverbindung verzichtet.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-
germyl-methylether (I-8) :



farblose Flüssigkeit

Kp.: $50^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $C_{10}H_{27}OBrSi_2Ge$

	%C	%H	rel. Molekülmasse
ber.	32.29	7.32	371.99
gef.	33.02	7.32	372 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	20.9	49.8	309.1
Bz	23.6	42.4	302.7
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	MeO

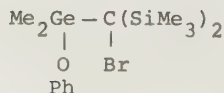
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel. Int.
372	Si_2GeBr	$(M)^+$	4
357	Si_2GeBr	$(M-Me)^+$	100
341	Si_2GeBr	$(M-MeO)^+$	1
326	Si_2GeBr	$(M-Me, MeO)^+$	15
277	Si_2Ge	$(M-Br, Me)^+$	8
269	$SiGeBr$	$(M-Me_3Si, 2Me)^+$	45
262	Si_2Ge	$(Me_2GeC(SiMe_3)_2)^+$	15
239	Si_2Br	$((Me_3Si)_2CBr)^+$	98
134	Ge	$(Me_2GeOMe)^+$	92
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	72
85	Si	$(Me_3SiC)^+$	95
73	Si	$(Me_3Si)^+$	91

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	368	369	370	371	372	373	374	375	376
ber. %	26.6	6.32	71.1	26.2	100	32.3	73.5	15.6	16.8
gef. %	25.0	7.5	73.0	27.0	100	31.0	73.0	15.0	14.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-germyl-phenylether (I-9):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 80°C/HV

(I-9)

Analysen: $C_{15}H_{29}OBrSi_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	41.49	6.74	434.13
gef.	41.56	6.85	434 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	28.8	60.7	648 (m)
Bz	26.3	60.3	verd.
Zuordnung	Me_3Si	Me_2Ge	Ph

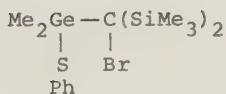
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
434	Si_2GeBr	$(M)^+$	20
419	Si_2GeBr	$(M-Me)^+$	9
354	Si_2Ge	$(M-Br)^+$	14
341	Si_2GeBr	$(M-PhO)^+$	30
262	Si_2Ge	$(Me_2GeC(SiMe_3)_2)^+$	25
166	Si	$(PhOSiMe_3)^+$	37
151	Si	$(PhOSiMe)^+$	23
129	Si_2	$(Me_2SiCSiMe_2)^+$	30
93	C	$(PhO)^+$	75
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439
ber. %	29.1	7.9	70.4	30.0	100	37.8	74.3	19.7	17.6	4.1
gef. %	30.4	9.5	67.6	31.1	100	39.9	66.5	15.2	14.4	4.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-germyl-phenylthioether(I-10):



farblose Flüssigkeit

Kp.: $100^\circ C/HV$

(I-10)

Analysen: $C_{15}H_{29}SBrSi_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	40.02	6.50	450.19
gef.	39.68	6.41	450 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	29.2	46.8	639 (m)
Bz	31.4	48.5	verd.
Zuordnung	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	Ph

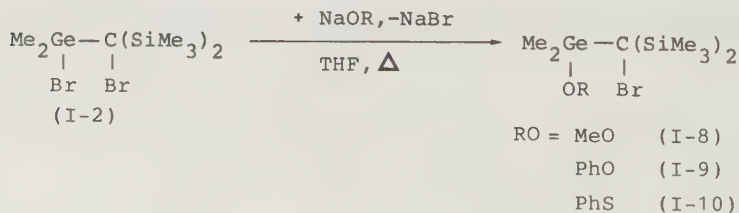
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
450	Si ₂ GeBr	M ⁺	0.1
341	Si ₂ Ge	(M-SPh) ⁺	7
326	Si ₂ Ge	(M-SPh, Me) ⁺	12
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	62
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	13
129	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	42
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	446	447	448	449	450	451	452	453	454
ber. %	28.3	7.6	69.6	29.2	100.0	37.5	76.3	20.4	20.0
gef. %	28.5	7.5	69.0	29.2	100.0	38.5	76.0	21.5	20.0

Ergebnis :

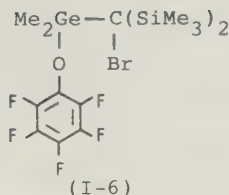


Versuch 8 u. 9: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylbromgerman mit ROH in Gegenwart von Ethyldimethylamin (R = 2.6-Dichlorphenyl, 2.3.4.5.6-Pentafluorphenyl).

Zu einer Lösung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (ca. 3 g, 7 mmol) und dem 3-fachen Überschuß von EtMe_2N in 50 ml Pentan wird bei RT unter Rühren der 0.2 fache Überschuß von 2.6-Dichlorphenol bzw. Pentafluorphenol zugetropft, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man rührt bei RT noch 4 Stunden. Dann frittet man gebildetes Ammoniumsalz ab. Von dem Rückstand destilliert man nach Abziehen des Pentans, des überschüssigen Amins und Alkohols ROH bei Raumtemperatur sowie nach Absublimation von verbliebenem Ammoniumbromid bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ bei $95^\circ\text{C}/\text{HV}$ das Pentafluorphenolat (I-6) bzw. bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$ das Dichlorphenolat (I-7) ab (Beide Produkte haben sich - laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung - quantitativ gebildet). Für Einzelheiten der Umsetzung vgl. Tabelle.

Vers. Nr	Edukte (mmol)			Produkte mmol (%Ausbeute)
	(RO)	(I-2)	ROH	
8	$\text{Cl}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{O}$	6.01	7.21 (1:1.2)	5.06 (84)
9	$\text{F}_5\text{C}_6\text{O}$	6.82	8.18 (1:1.2)	6.13 (90)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylgermyl-2.3.4.5.6-pentafluorphenylether (I-6):



schwach gelbes Öl

Kp.: 95°C

Analysen: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_5\text{OBrSi}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	34.38	4.62	524.03
gef.	33.63	5.12	524 (MS)

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz bei RT)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et_2O	29.2	66.6 (t)
Bz	24.4	47.1 (t)
Zuordnung	Me_3Si	Me_2Ge

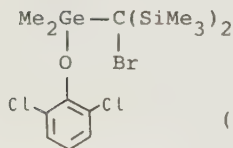
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
524	Si_2GeBr	$(\text{M})^+$	1
509	Si_2GeBr	$(\text{M-Me})^+$	3
341	Si_2GeBr	$(\text{Me}_2\text{GeCBr}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	15
268	SiGeBr	$(\text{Me}_2\text{GeCBrSiMe}_3)^+$	54
201	Si_3	$((\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{SiMe})^+)$	21
143	Si_2	$(\text{Me}_3\text{SiCSiMe}_2)^+$	30
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	24
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	87
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	520	521	522	523	524	525	526	527	528
ber. %	29.1	7.9	70.5	29.7	100	37.4	74.3	19.4	17.5
gef. %	28.0	6.5	72.5	28.0	100	36.5	73.0	18.0	17.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethyl-germyl-2.6-dichlorphenylether (I-7):



(I-7)

schwach gelbe Kristalle
 Fp.: 59°C
 Zers.: 240°C (orange gelb)
 subl.bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{OBrCl}_2\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	35.81	5.41	503.03
gef.	35.87	5.64	502 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	31.7	67.1	648.5 (m)
Bz	30.0	59.8	verd.
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	Cl_2PhO

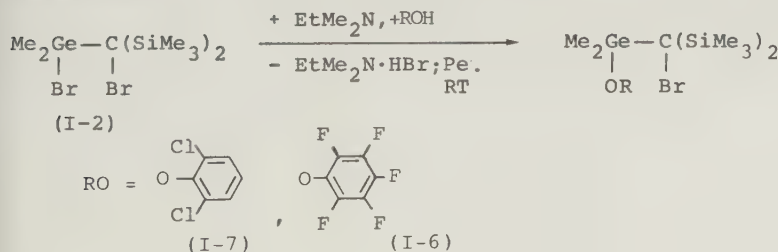
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
502	$\text{Si}_2\text{GeBrCl}_2$	$(\text{M})^+$	19
399	SiGeBrCl_2	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}, 2\text{Me})^+$	100
349	SiGeCl_2	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}, \text{Br})^+$	8
311	Si_2GeBr	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Br} - 2\text{Me})^+$	10
266	GeCl_2	$(\text{Me}_2\text{GeOPhCl}_2)^+$	10
201	Si_3	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSiMe})^+$	17
143	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCSiMe})^+$	7
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	7
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	3
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	5

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508
ber. %	19.6	5.3	60.1	23.4	100	28.7	98.5	31.4	51.2	13.7	13.8
gef. %	20.5	6.0	59.0	22.5	100	28.0	99.0	31.0	53.5	15.5	13.0

Ergebnisse:



Versuche 10-18: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeXCB}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi bzw. PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindungen $\text{Me}_2\text{GeXCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SPh}, \text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2, \text{O}_2\text{PPh}_2, \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2, \text{OC}_6\text{F}_5$).

Die Darstellung der tabellarisch angeführten lithiierten Verbindungen erfolgte durch Zutropfen einer quantitativen Menge n-BuLi bzw. PhLi zu einer Lösung von $\text{Me}_2\text{GeXCB}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25ml Et_2O bei den Temperaturen T_1 . Man rührt bei diesen Temperaturen eine Viertelstunde. Anschließend wird bei den Temperaturen T_2 in der unten stehenden Tabelle a die angegebenen Zeiten thermolysiert.

Bei den mit "+" gekennzeichneten Versuchen wurde nach dem Ende der Rkt.-Zeit noch bei der Temperatur T_2 mit 0.5 ml MeOH (Überschuß) die Reaktion gestoppt. Dann läßt man - wie auch in allen anderen Fällen - bis auf RT kommen und engt das Lsm. auf 2 ml ein.

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren liefert folgende Produktverteilungen (siehe Tabelle b):

Isolierung von Verbindung (I-11) aus Versuch 13b: Nach Abziehen des Lösungsmittels wird I-11 bei $120^\circ\text{C}/\text{HV}$ vom Rückstand (LiOPh) absublimiert. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

Isolierung von Verbindung (I-12) aus Versuch 11d : Nach Abziehen des Lösungsmittels wird I-12 bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert

Tabelle a:

Vers.- Nr.	X	Edukte (mmol)	RLi	Lsm.	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Rkt.-Zeit (min)	MeOH Zusatz
10a	F	0.38	PhLi	Et ₂ O	-115	RT	-	-
10b	F	0.34	PhLi	Et ₂ O	-120	-110	10	+
10c	F	0.30	PhLi	Et ₂ O	-120	-110	30	+
10d	F	0.35	BuLi	Et ₂ O	-120	-110	30	+
10e	F	0.26	BuLi	Et ₂ O	-120	- 90	30	+
11a	Br	0.29	PhLi	Et ₂ O	-115	RT	-	-
11b	Br	0.32	PhLi	Et ₂ O	-120	- 78	10	+
11c	Br	0.38	PhLi	Et ₂ O	-120	- 78	30	+
11d	Br	0.27	PhLi	Et ₂ O	-120	- 78	60	+
11e	Br	0.45	BuLi	Et ₂ O	-120	- 78	30	+
11f	Br	0.50	BuLi	Et ₂ O	-120	- 55	60	+
12	OMe	0.91	BuLi	Et ₂ O	- 78	+100	60	-
13a	OPh	0.34	BuLi	Et ₂ O	- 78	+ 10	60	+
13b	OPh	0.30	PhLi	Et ₂ O	- 78	- 20	30	-
13c	OPh	0.34	BuLi	Et ₂ O	- 78	- 78	2 Tage	-
14	SPh	0.30	PhLi	Et ₂ O	- 78	- 78	60	-
15	OP(O)(OPh) ₂	0.19	PhLi	Et ₂ O	-115	- 78	60	-
16	OP(O)Ph ₂	0.29	PhLi	Et ₂ O	- 78	- 78	60	-
17	OC ₆ H ₃ Cl ₂	0.34	PhLi	Et ₂ O	- 78	- 78	60	-
18	OC ₆ F ₅	0.36	PhLi	Et ₂ O	- 78	- 78	60	-

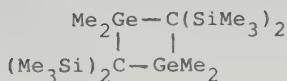
Tabelle b:

Vers.- Nr.	X	T ₂ (°C)	Rkt.- Zeit (min)	Zuordnung und Ausbeute (%)					s.Anm.
				(I-11)	(I-13)	(I-1) (I-12)	(I-46) ++	(I-8) *	
10 a	F	RT	-	57	-	37	-	0	6**)
10 b	F	-110	10	51 (66)	10 (13)	16 (21)	0	23 (0)	
10 c	F	-110	30	76	8	16	0	0	
10 d	F	-110	30	34 (44)	11 (14)	26 (33)	7 (9)	22 (0)	
10 e	F	- 90	30	46	0	34	11	0	9**)
11 a	Br	RT	-	65	-	35	0	-	
11 b	Br	- 78	10	61	0	39	0	0	
11 c	Br	- 78	30	60	0	40	0	0	
11 d	Br	- 78	60	55	0	45	0	0	
11 e	Br	- 78	30	31 (48)	0	36 (52)	33 (0)	0	
11 f	Br	- 55	60	30 (39)	0	46 (61)	24 (0)	0	
12	OMe ⁺)	+100	60	100	-	0	-	0	
13 a	OPh	+ 10	60	78	22	0	0	0	
13 b	OPh	- 20	30	100	-	0	-	-	
13 c	OPh	- 78	2 Tage	60	-	40	-	-	
14	SPh	- 78	60	92	-	8	-	-	
15	OP(O) (OPh) ₂	- 78	60	73	-	24	-	-	3***)
16	OP(O)Ph ₂	- 78	60	90	-	10	-	-	
17	OC ₆ H ₃ Cl ₂	- 78	60	58	-	33	-	-	9**)
18	OC ₆ F ₅	- 78	60	71	-	29	-	-	

Anmerkungen:

- *) Der Anteil I-8 repräsentiert den Anteil nicht metallierten Edukts nach der MeOH-Zugabe.
- **) (Me₂GeCH(SiMe₃)₂)₂O infolge Hydrolyse.
- ***) Unbekannte Substanz (15,2 Hz und durch Lsm. verd. Signal).
- +) Das gebildete BuBr wurde vor der Thermolyse entfernt.
- ++) Me₂GeBuCH(SiMe₃)₂ (I-46) entsteht, falls BuLi im Überschuß eingesetzt wird (vgl. Vers. 19a); gemäß Vers. 10c entsteht I-46 schon während der Reaktion (analoges gilt nicht für die Umsetzung mit PhLi, vgl. Vers. 10a).

Charakterisierung von 1.1.3.3-Tetramethyl-2.2.4.4-tetrakis
(trimethylsilyl)-1.3-digermacyclobutan (I-11):



(I-11)

farblose Kristalle

Fp.: 223°C

Sbfp.: 120°C/HV

Analysen: C₁₈H₄₆Si₄Ge₂

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	41.40	9.29	522.25
gef.	42.16	8.98	522 (MS)

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz bei RT)

Lsm	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et ₂ O	20.8	62.2
Bz	22.9	55.8
Zuordnung	Me ₃ Si	Me ₂ Ge

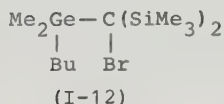
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
522	Si ₄ Ge ₂	(M) ⁺	1
507	Si ₄ Ge ₂	(M-Me) ⁺	15
492	Si ₄ Ge ₂	(M-2Me) ⁺	1
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	96
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	21
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	15
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526
ber. %	13.7	5.5	39.7	26.1	85.7	48.0	100	57.3	82.9	35.7	33.9	11.8	6.6
gef. %	13.5	5.3	39.1	26.0	85.3	48.0	100	57.5	83.0	34.2	33.5	11.0	6.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-n-butyl-
dimethylgerman (I-12):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 70°C/HV

Analysen: C₁₃H₃₃BrSi₂Ge

	%C	%H	rel. Molekülmasse
ber.	39.21	8.35	398.17
gef.	40.05	8.51	398 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz bei RT)

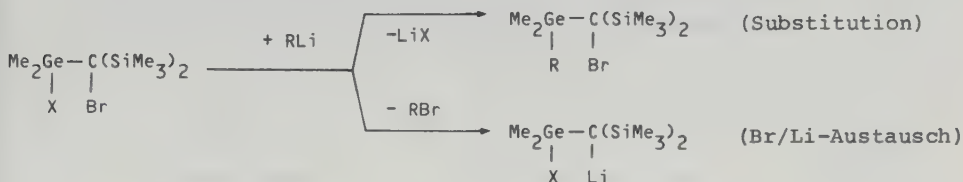
Lsm	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	19.5	30.7	verd.	
Bz	17.3	28.0	81 (m)	119 (m)
<u>Zuordnung:</u> (Me ₃ Si) ₂ Me ₂ Ge Bu				

Massenspektrum (70 eV):

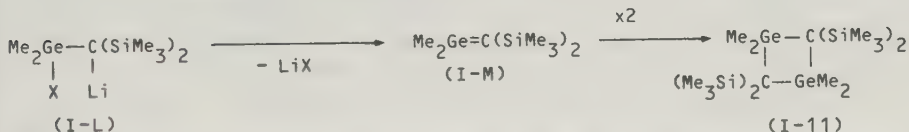
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
398	Si ₂ GeBr	(M) ⁺	3
383	Si ₂ GeBr	(M-Me) ⁺	5
341	Si ₂ GeBr	(M-Bu) ⁺	11
326	Si ₂ GeBr	(M-Me,Bu) ⁺	8
304	Si ₂ Ge	(M-Me,Br) ⁺	3
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	38
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	11
245	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeBu(SiMe ₃ -H)) ⁺	12
161	Ge	(Me ₂ GeBu) ⁺	52
143	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₃) ⁺	20
129	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₂ H) ⁺	26
127	Si	(Me ₂ SiCBu) ⁺	10
105	Ge	(Me ₂ Ge) ⁺	22
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	10
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Charakterisierung von Me₂GePhCBr(SiMe₃)₂ :s.Kap.C.2.3.

Ergebnisse: Die Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{GeXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RLi verlaufen gemäß:



unter Bildung des X/R-Substitutionsproduktes $\text{Me}_2\text{GeR-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie des Br/Li-Substitutionsproduktes $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (zum Mechanismus vgl. allg. Teil). Die in letzterem Falle gebildeten Verbindungen zerfallen unter LiX -Eliminierung in - sich dimerisierendes - Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$:



Das Ausmaß der X/R-Substitution hängt vom Rest X ab ($\text{X} = \text{Hal}$, $\text{X} = \text{OR}$), von der Reaktionstemperatur (mehr Substitution bei höherer Temp.) und von der Art des Restes R im Metallierungsmittel ($\text{R} = n\text{-Bu}$ Ph).

Die Geschwindigkeit der LiX -Eliminierung aus $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ wächst mit steigender Temperatur und ist für $\text{X} = \text{Hal}$ wesentlich größer als für $\text{X} = \text{OR}$.

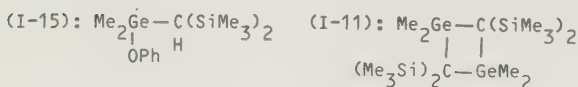
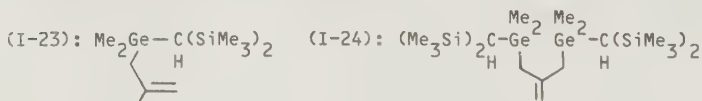
Versuch 19: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylgermylphenylether $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{BuLi}$.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.185 g (0.43 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man 0.86 mmol (Stöchiomet.: 1:2) $^t\text{BuLi}$ in 5 ml Pentan. Anschließend wird der Ansatz unter Rühren auf RT erwärmt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (Im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich; Chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Chem.Verschiebung	Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.
11.7	27.9	23	(I-23) s.Vers.33
11.7	29.5	12	(I-24) s.Vers.33
17.3	50.3	41	(I-15) s.Vers.21
20.7	62.2	24	(I-11) s.Vers.10

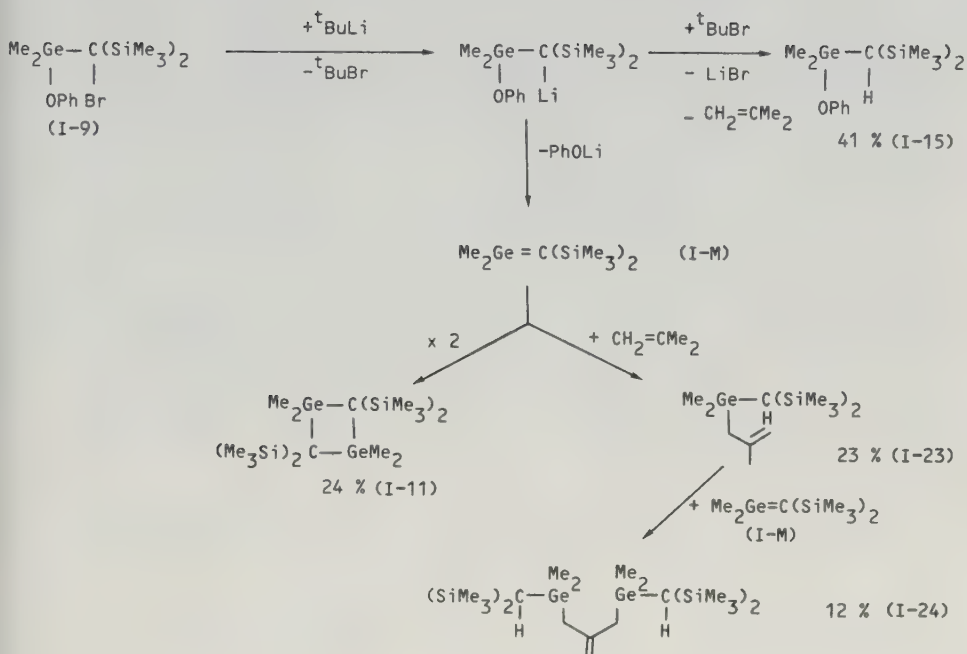
Die Ausbeute wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-(2-methyl-2-propenyl)german (I-23), 2.2.6.6-tetramethyl-1.1.7.7-tetrakis(trimethylsilyl)-4-methyleno-2.6-digermaheptan (I-24), Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylgermyldiphenylether (I-15), 1.1.3.3-Tetramethyl-2.2.4.4-tetrakis(trimethylsilyl)-1.3-digermacyclobutan (I-11):



siehe Vers. 10 ,21, 33.

Ergebnis:



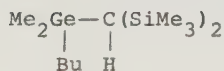
Die Reaktion verläuft insgesamt zu 59 % unter β -Eliminierung (LiOPh-Abspaltung) und zu 41 % unter Protonierung.

Versuch 19 a : Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-brommethyl-
dimethylbromgerman $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit
n-BuLi (1:2).

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.315 g (0.75 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man 1.50 mmol (Stöchiometrie; 1:2) n-BuLi in 5 ml Et_2O . Anschließend hält man den Ansatz 30 min. bei -78°C und versetzt dann bei dieser Temperatur mit 0.5 ml MeOH (Überschuß).

Ein nach dem Auftauen auf RT angefertigtes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt (neben MeOH-Signalen) drei Signale bei -58.9, 9.0, 21.4 Hz im Flächenverhältnis 1:18:6, die der Verbindung I-46 $\text{Me}_2\text{GeBuCH}(\text{SiMe}_3)_2$ zugeordnet werden können. Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lsm, gebildeten BuBr und überschüssigen MeOH ein farbloser Rückstand übrig. Die Destillation des Rückstands liefert bei $50^\circ\text{C}/\text{öV}$ 0.19 g (0.59 mmol, 80%) $\text{Me}_2\text{GeBuCH}(\text{SiMe}_3)_2$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)-butyl-dimethylgermyl-methan (I-46):



farblose Flüssigkeit

Kp.: $50^\circ\text{C}/\text{öV}$

(I-46)

Analysen: $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	48.90	10.74	319.16
gef.	49.91	10.76	320 (MS)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	9.0	21.4	-58.9	verd.
Bz	12.2	23.7	-52.7	87 (m) 120 (m)
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	H	Bz

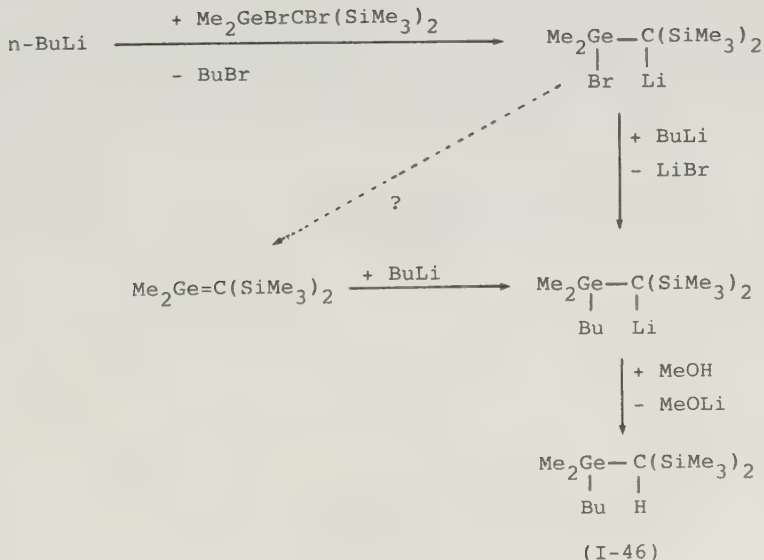
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
320	Si ₂ Ge	(M) ⁺	0.1
315	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	9
263	Si ₂ Ge	(M-Bu) ⁺	100
249	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeHCH(SiMe ₂)SiMe ₃) ⁺	34
233	GeSi	(M-Bu, 2Me) ⁺	1
175	GeSi	(Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	5
129	Si	(Me ₂ SiCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	46
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	66

Isotopenmuster des $(M-Me)^+$ -peaks:

m/z	301	302	303	304	305	306	307
ber.	50.7	10.2	72.1	33.5	100	20.6	27.1
gef.	51.8	11.4	71.7	32.9	100	21.0	28.2

Ergebnis:



Versuch 19b: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-brommethyl-
dimethylbromgerman $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$
mit $^t\text{BuLi}$ (1:2)

Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 2.2 mmol (Stöchiometrie;
 1 : 2.2) $^t\text{BuLi}$ in 25 ml Et_2O tropft man 0.420 g (1.00 mmol)
 $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Et_2O . Anschließend hält man den
 Ansatz 30 min bei dieser Temperatur und versetzt dann mit
 0.5 ml MeOH.

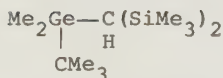
Ein nach dem Auftauen auf RT angefertigtes ^1H -NMR-Spektrum
 zeigt folgende Signale (MeOH-Signale nicht angegeben):

Chem.Verschiebung			Flächen- verh.	Ausbeute * (%)	Zuordnung	Charakt.
11.4	23.6	86.4	18:6:9:1	78	(I-47)	s.u.
20.0	61.7		3:1	17	(I-11)	s.Vers.11
11.4	29.2		3:1	5	(I-24)	s.Vers.33

* Die Umsatzbestimmung erfolgt aus einem ^1H -NMR-Spektrum
 in Benzol.

Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lsm., des
 gebildeten i-Butens und des überschüssigen MeOH ein farbloser
 Rückstand. Die Destillation des Rückstands liefert bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$
 0.17 g (0.53 mmol, 53%) $\text{Me}_2\text{Ge}^t\text{BuCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (I-47).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)-tert.-butyl-dimethyl-
 germyl-methan (I-47):



farblose Flüssigkeit

Sbp.: $40^\circ\text{C}/\text{HV}$

^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	11.4	23.6	86.4	-49.5
Bz	13.9	23.2	84.0	-53.6
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	^tBu	H

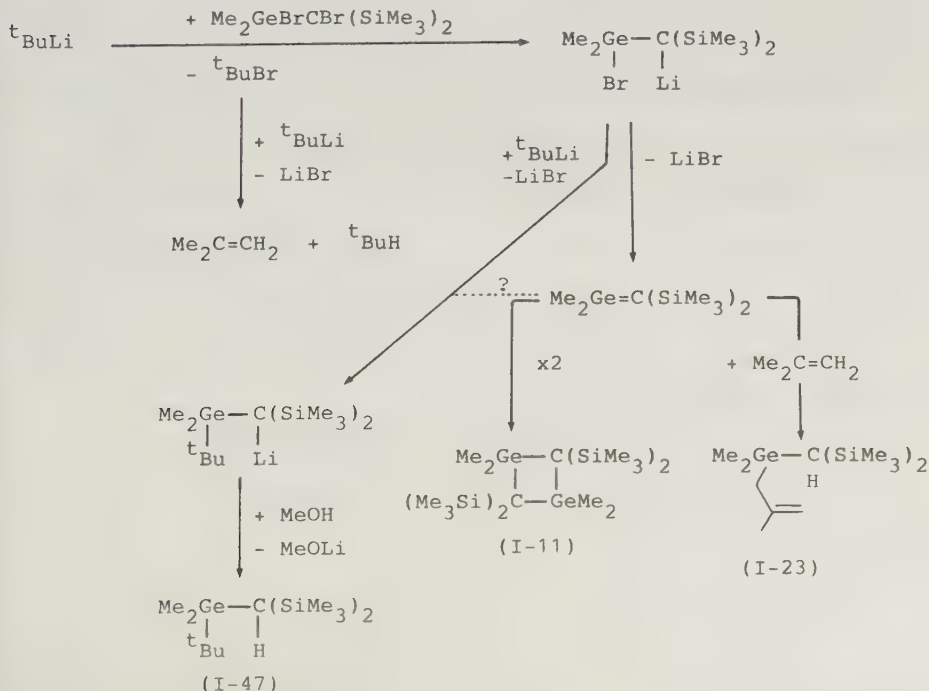
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
320	Si ₂ Ge	M ⁺	0.1
305	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	14
263	Si ₂ Ge	(M-Bu) ⁺	100
249	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeHCH(SiMe ₂)SiMe ₃) ⁺	13
175	SiGe	Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂ ⁺	5
129	Si ₂	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺	67
119	Ge	Me ₃ Ge ⁺	13
73	Si	Me ₃ Si ⁺	80

Isotopenmuster des (M-Me)⁺-peaks

m/z	301	302	303	304	305	306	307
ber.	50.7	10.2	72.1	33.5	100	20.6	27.1
gef.	52.7	11.3	72.0	33.1	100	21.1	28.0

Anm.: Ein analoger Versuch, bei dem jedoch bei -78°C metalliert wurde, führt zu 67% Me₂Ge(^tBu)CH(SiMe₃)₂ (I-47), 19%(I-11), 3%(I-47), 11% unbekannt(15.1Hz).



Versuch 20 u. 21: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-
dimethylgermylphenylether $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ -
mit n-BuLi und Alkoholyse des Produkts mit
ROH (R=Et, Ph).

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von ca. 0.4 g (0.7 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man äquimolare Mengen von n-BuLi in 5 ml Et_2O . Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rühren eine halbe Stunde bei -78°C gehalten und anschließend mit einer Lösung von 5 ml ROH in Et_2O versetzt (OR=Et,Ph). Man erwärmt auf RT und rührt die Lösung über Nacht (R=Et) bzw. 1 h (R=Ph). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OR})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ an. Bei der Aufarbeitung verbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Alkohols ROH ein schwach gelber Rückstand. Man nimmt in Pentan auf und frittet von ROLi ab. Das Lsm. wird abgezogen und anschließend der Rückstand bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ (R=Et) bzw. $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ (R=Ph) destilliert.

Ausbeuten (%):

R	Edukte	Produkte (mmol)	Ausbeute
Ph	1.03	0.93	91%
Et	0.97	0.77	79%

Anm. $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt sich mit EtOH glatt in $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OEt})\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ um.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylgermyl-ethylether(I-14):

$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ H OEt	farblose Flüssigkeit
(I-14)	Kp.: $50^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{OSi}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	43.01	9.85	307.19
gef.	46.78	9.25	308 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lsm	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	11.2	37.3	verd.	verd.	-31.2
Bz	15.4	33.0	99.1-113.0 (t)	302.1-320.1 (q)	-32.1
Zuordnung: Me ₃ Si		Me ₂ Ge	CH ₃	CH ₂	H

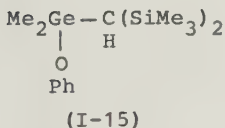
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
308	Si ₂ Ge	(M) ⁺	1
292	Si ₂ Ge	(M-MeH) ⁺	100
247	Si ₂ Ge	(M-EtO, MeH) ⁺	38
175	SiGe	(Me ₂ GeCHSiMe ₂) ⁺	9
129	Si ₂	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺	38
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	17
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	56

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	304	305	306	307	308	309	310	311
ber. %	50.2	11.5	71.7	35.1	100	23.2	27.6	5.6
gef. %	51.0	12.5	72.5	36.0	100	23.0	27.0	5.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-germyl-phenylether (I-15):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 60°C/HV

Analysen: C₁₅H₃₀OSi₂Ge

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	50.73	8.51	355.16
gef.	51.58	8.09	356 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	16.8	50.3	605.3-648.9	-14.5
Bz	15.1	40.5	verd.	-17.0
Zuordnung: Me_3Si		Me_2Ge	PhO	H

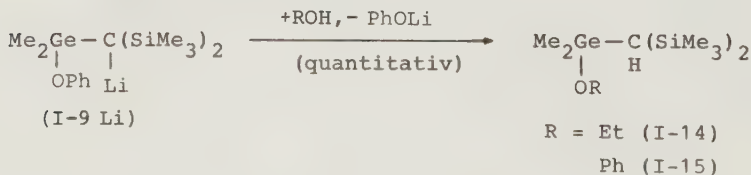
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
356	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	19
341	Si_2Ge	$(\text{M-Me})^+$	31
262	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	100
247	Si_2Ge	$(\text{MeGeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	13
129	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCHSiMe}_2)^+$	52
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	15
94	C	$(\text{PhOH})^+$	16
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	11
77	C	$(\text{Ph})^+$	7
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	83

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	352	353	354	355	356	357	358	359	360
ber. %	49.4	13.6	71.7	37.7	100	27.2	28.3	6.8	2.2
gef. %	50.5	13.0	73.0	38.5	100	28.0	29.5	6.0	3.0

Ergebnisse:

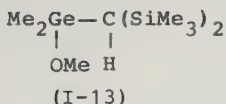


Versuch 22: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylgermylmethylether $\text{Me}_2\text{GeOMeCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Methanolyse des Produkts

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.243 g (0.65 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man 0.65 mmol n-BuLi in 5 ml Et_2O . Anschließend wird der Ansatz unter Rühren eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Daraufhin wird der Ansatz mit einer Lösung von 5 ml MeOH versetzt und bis RT aufgetaut. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ an.

Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methanols ein schwach gelber Rückstand übrig. Die Destillation des Rückstands liefert bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ 0.11 g (0.38 mmol; 58%) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylgermylmethylether (I-13):



farblose Flüssigkeit
Kp.: $50^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{OSi}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	40.98	9.63	293.09
gef.	42.37	9.29	294 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz bei RT):

Lsm	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	10.7	37.3	300.5	-29.7
Bz	14.6	32.2	302.2	-32.4
Zuordnung: Me_3Si	Me_2Ge	MeO	H	

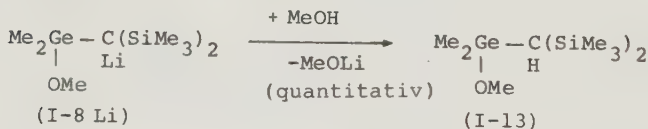
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
294	Si ₂ Ge	(M) ⁺	1
274	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	100
249	Si ₂ Ge	(M-3Me) ⁺	14
175	SiGe	(Me ₂ GeCHSiMe ₂) ⁺	22
129	Si ₂	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺	36
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	13
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	71
59	Si	(Me ₂ SiH) ⁺	43

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	290	291	292	293	294	295	296	297
ber. %	50.4	11.0	71.8	34.4	100	22.1	27.4	5.3
gef. %	39.4	10.8	74.5	33.6	100	20.8	25.0	5.0

Ergebnis:

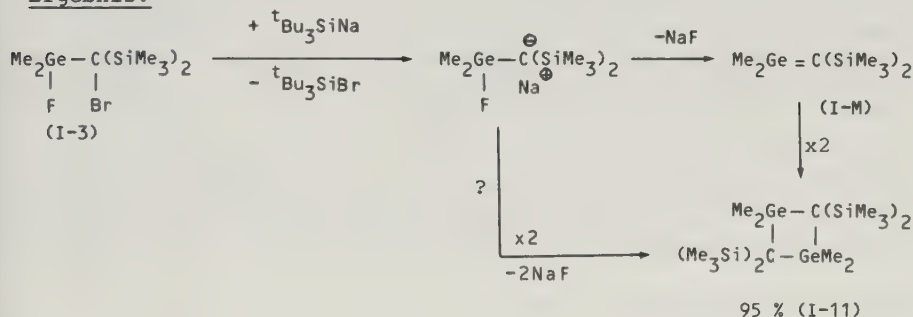


Versuch 23: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-dimethylfluorgerman $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Tri-tert.-butylsilylnatrium ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.323 g (0.90 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man 0.90 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF. Nach einer Viertelstunde läßt man die gerührte Reaktionslösung bis auf RT kommen und engt sie ein. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt folgende Signale im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich (chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

chem. Verschiebung	Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.
17.0	5	?	
19.5 62.1	95	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$	s. Vers. 11

Ergebnis:



Versuch 24: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien.

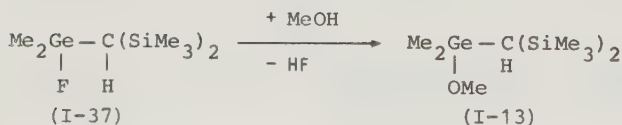
Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 2.270 g (6.30 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 5.31 g (64.65 mmol) (10-facher Überschuß) 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien in 50 ml Et_2O werden unter Rühren 6.30 mmol PhLi in 10 ml Et_2O getropft. Man rührt bei dieser Temperatur 2 Stunden (Abscheidung von LiF), dann läßt man auf RT kommen.

Ein nach dem Auftauen gemessenes ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O):

Chem.Verschiebung	Flächen- verh.	Ausbeute(%)	Zuordnung	Charakt.
7.0	27.5	3:1	42.1 (93,3) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.Vers. 24
8.3	59.3	3:1	46.1 $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s. Kap. C2.3.
8.3	16.2	3:1	3.0 (6,7) $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.Vers. 11
20.0	62.0	3:1	4.8 $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.Vers. 11
27.5, 28.3	48.3, 57.1	3:3:1:1	4.0 $\text{Me}_2\text{GeFCH}(\text{SiMe}_3)_2$ s.u.*	

*

Nachgewiesen durch Überführung in $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (I-13) durch Zusatz von MeOH

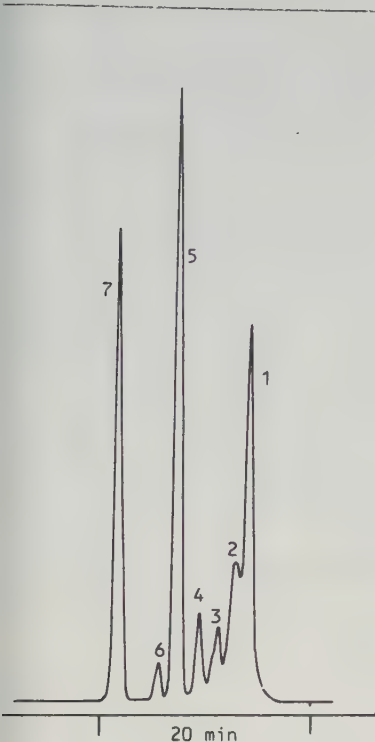


Zur Aufarbeitung wird das Lsm. von der Reaktionslösung bei RT/ÖV abgezogen. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem LiF ab und wäscht 3 mal mit Pentan aus. Der Rückstand wird anschließend bei 80°C/HV destilliert.

Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC.

1,27 g des Destillats werden in 3 ml Et_2O und 1 ml MeOH gelöst und über Nacht gerührt. Ein in CDCl_3 gemessenes ^1H -NMR-Spektrum weist auf die Umwandlung von $\text{Me}_2\text{GeFCH}(\text{SiMe}_3)_2$ in $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (s.o.) hin. Die HPLC-Trennung wird analog Vers.Nr. 31 durchgeführt.

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung zeigt folgende Signalverteilung:

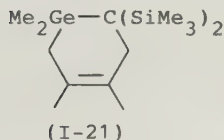


Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS C ₆ D ₆)
1	Et ₂ O	*
2	?	
3	Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂ OMeBr	25.3 42.8 302.9 (2:6:1)
4	Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂ OMe	15.8 37.6 (3:1) **
5	Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂ Ph Br	10.7 55.4 (3:1)
6	Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂	s.u.
7	Me ₂ Ge-C(SiMe ₃) ₂	s.u.

* Nachgewiesen durch Zugabe von Et₂O.

** Die HPLC-Fraktion Nr. 4 enthält noch eine unbekannte Substanz (NMR-Signal bei 15,8 Hz), die wegen der geringen Menge nicht identifiziert werden konnte.

Charakterisierung von 1.1.3.4-Tetramethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-
-1-germacyclohex-3-en (I-21):



farblose Kristalle

Kp.: 70°C/HV

Fp.: ca. 30°C

Analysen C₁₅H₃₄Si₂Ge

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	52.50	9.99	343.20
gef.	53.78	10.04	344 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	7.8	27.8	129.3 (m)	151.8	204 (m)
Bz	10.9	27.0	110.1 (m)	150.1	196.2 (m)
Zuordnung: (Me ₃ Si) ₂ Me ₂ Ge CH ₂ -Ge 2·Me CH ₂ -C					

^{13}C -NMR-Spektren: siehe Tab. 8

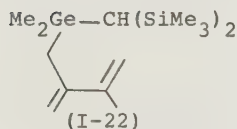
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
344	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	92
329	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	40
275	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH})\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	100
262	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	68
247	Si_2Ge	$(\text{MeGeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	90
225	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCH}_2\text{CMeCMeCH}_2-\text{Me})^+$	38
210	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCH}_2\text{CMeCMeCH}_2-2\text{Me})^+$	60
209	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCH}_2\text{CMeCH})^+$	99
195	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCH}_2\text{CMeCMeCH}_2-3\text{Me})^+$	70
175	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCH}_3)^+$	60
137	Si	$(\text{MeSiCH}_2\text{CMeCMeCH}_2)^+$	75
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	88
104	Ge	$(\text{Me}_2\text{Ge})^+$	28
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	78

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	340	341	342	343	344	345	346	347	348
ber. %	49.4	13.5	71.1	37.7	100	27.2	28.1	6.7	2.1
gef. %	50.8	14.2	70.1	37.2	100	26.7	27.7	7.0	2.1

Charakterisierung von 6.6-Bis(trimethylsilyl)-2.5.5-trimethyl-3-methyleno-5-germahex-1-en (I-22):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 65°C/HV

^1H -NMR-Spektren:

Lsm	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
CDCl_3	8.7	16.8	177.1	182 (m)	490 (m)	-55.1
Bz	13.1	27.0	165.2 (m),	189 (m)	480 (m)	-55.1
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	CH_2	CH_3	CH=	H

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1645, 1585 cm^{-1}

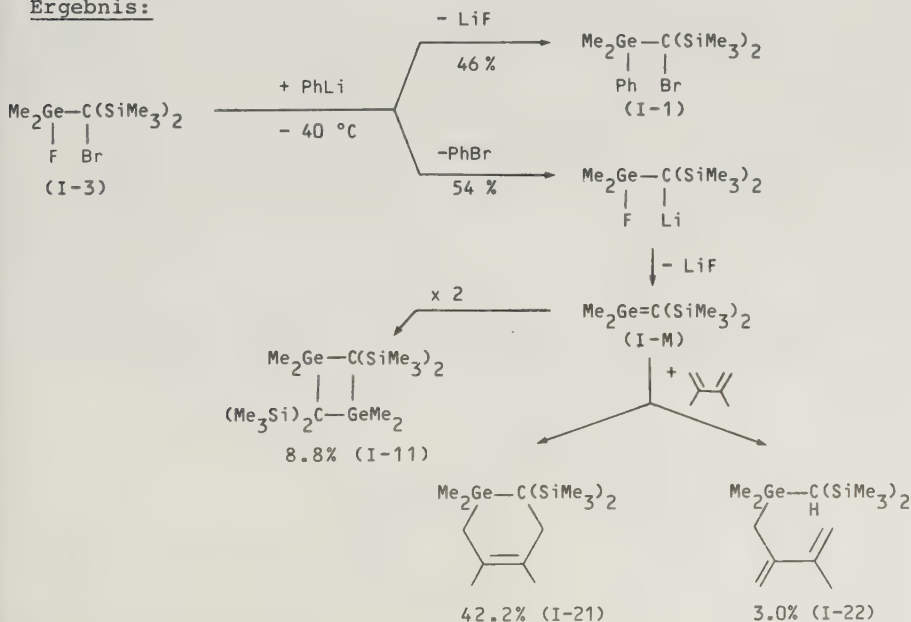
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
344	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	1
329	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	10
263	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeCH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	85
247	Si_2Ge	$(\text{MeGeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	3
175	SiGe	$(\text{MeGeCHSiMe}_3)^+$	3
145	SiGe	$(\text{MeGeCHSiMe})^+$	4
129	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCHSiMe}_2)^+$	54
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	13
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	11
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	100
59	Si	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$	26

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	340	341	342	343	344	345	346	347	348
ber. %	49.4	13.5	71.1	37.7	100	27.2	28.1	6.7	2.1
gef. %	50.0	14.0	72.0	38.0	100	28.0	29.5	6.0	2.0

Ergebnis:



Versuch 25: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien.

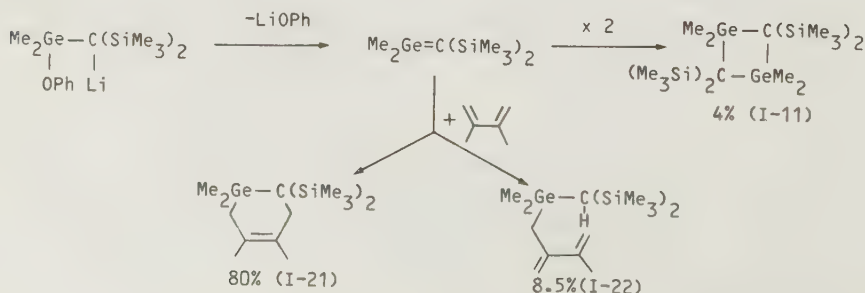
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.359 g (0.83 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Diethylether werden unter Rühren zunächst 0.83 mmol n-BuLi in 5 ml Et_2O getropft. Man rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde. Daraufhin wird bei -20°C eine Lösung von 1.40 ml (12.3 mmol; 15-facher Überschuß) 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien in 5 ml Et_2O zugetropft. Nach 2 Stunden bei -20°C läßt man auf RT kommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Bz):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Ausb.(%)	Zuordnung	Charakt.
10.9	27.0	3:1	80	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ s.Vers. 24
13.8	27.0	3:1	7.5	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ s.Vers. 24
15.1	40.5	3:1	8.5	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ s.Vers. 22
22.9	55.4	3:1	4	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ s.Vers. 10

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Butadien verbleibt ein schwach gelber Rückstand. Die Produkte werden durch ^1H -NMR-Spektren in Benzol identifiziert (vgl.hierzu Vers. 24 und Vers. 23).

Ergebnis:



Versuch 25a: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi
und Thermolyse der lithiierten Verbindung in
Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien.

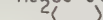
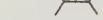
Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 0.320 g (0.76 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1 ml (ca. 10-facher Überschuß) DMB in 25 ml Et_2O werden unter Rühren 0.76 mmol n-BuLi in 5 ml Et_2O getropft. Man rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde, dann läßt man auf RT kommen. Das Lsm., überschüssiges DMB und gebildetes nBuBr werden im ÖV abgezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum im Benzol zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Bz):

chem. Verschiebung		Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
9.5	26.4	56 (92)	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	Vers. 24
13.4	27.0	5 (8)	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	Vers. 24
11.7		19	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	Vers. 19a
17.8	27.3	14	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	Vers. 11
22.5		6	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	Vers. 11

Ergebnis:

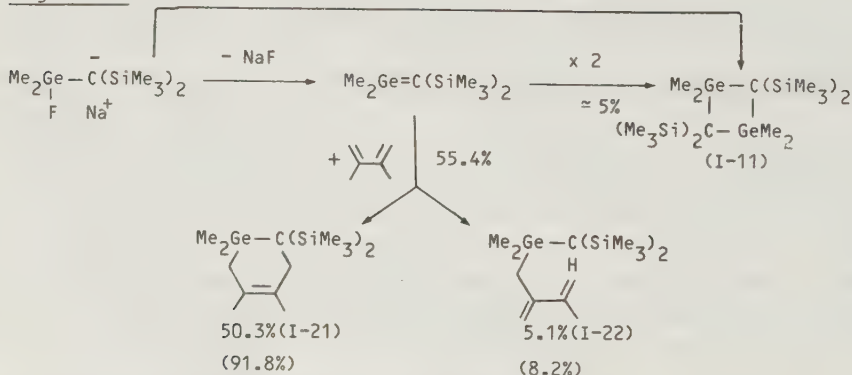
Das unter den Versuchsbedingungen gebildete Germaethen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit dem Dien zum Diels-Alder-Produkt und zum En-Reaktionsprodukt im erwarteten Verhältnis (11:1). Die Dimerisierung konkurriert damit wenig erfolgreich (9%); daneben findet sich erwartungsgemäß vergleichbar vgl. mit Umsetzung ohne Fänger weniger Substitutionsprodukt I-12 (14%). Wegen I-46 vgl. Anm. in der Tab. der Vers. 10-18.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.130 g (0.36 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.442 g (5.40 mmol ; 15 facher Überschuß) 2.4-Dimethylbuta-1.3-dien in $20\text{ ml Et}_2\text{O}$ werden unter Rühren 0.36 mmol $\text{t-Bu}_3\text{SiNa}$ in $2\text{ ml Et}_2\text{O}$ getropft (Bildung einer blaßroten Lösung). Man rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Nun läßt man auf Raumtemperatur kommen. Ein nach dem Auftauen gemessenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt im $\text{Me}_3\text{Si-}$ und $\text{Me}_2\text{Ge-}$ Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O):

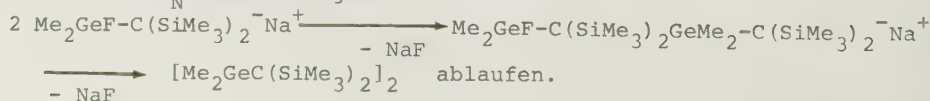
Chem.	Verschiebung	Flächenverh.	Ausb.(%).	Zuordnung	Charakt.
7.0	27.5	3:1	50.3	 $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	s.Vers.24
8.3	16.2	3:1	5.1	 $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	s.Vers.24
20.0	62.5	3:1	44.6	 $(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	s.Vers.10

(Vgl. hierzu Vers. 24)

~ 39%



Der vgl. mit den Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{GeFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit DMB (s. Vers. 24, 25) hier stark erhöhte Anteil des Dimeren (auf das ca. 10-fache) könnte als $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion gemäß

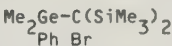


Versuch 27: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Buta-1.3-dien.

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.452 g (1.04 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Et_2O werden unter Rühren zunächst 1.04 mmol PhLi in 10 ml Et_2O getropft. Man beläßt bei dieser Temperatur noch eine halbe Stunde.

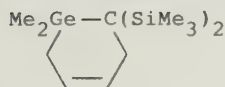
Anschließend kühlt man auf -196°C ab, kondensiert bei dieser Temperatur 27 mmol Buta-1.3-dien auf und läßt unter Rühren auf RT kommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O).

Chem.Verschiebung		Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.
5.12	-	15	?	-
9.52	29.6	48		s.u.
8.30	60.0	8		s.S.75
20.01	62.5	29	$(\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	s.Vers.10

Zur Aufarbeitung zieht man zunächst bei RT/ÖV das Lösungsmittel und das überschüssige Buta-1.3-dien ab. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem PhOLi ab und wäscht 3-mal mit Pentan aus. Das Pentan wird bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend destilliert man das nachstehend charakterisierte Produkt bei $45^\circ\text{C}/\text{HV}$ (farblose Flüssigkeit; 0.95 g (0.30 mmol 28% d.Th.).

Charakterisierung von 1.1-Dimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en(I-17) :



(I-17)

farblose Flüssigkeit

Kp. : $45^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $C_{13}H_{30}Si_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	49.54	9.59	315.12
gef.	50.42	8,89	316 (MS)

^1H -NMR-Spektren

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et_2O	9.5	30.7	verd.	192.5-206.7	498-506
CCl_4	6.8	29.2	112.2-121.9	200.5-210.3	499-512
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	CH_2-Ge	CH_2-C	$CH=$

^{13}C -NMR-Spektrum: siehe Tab. 8

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$ 1643 cm^{-1}

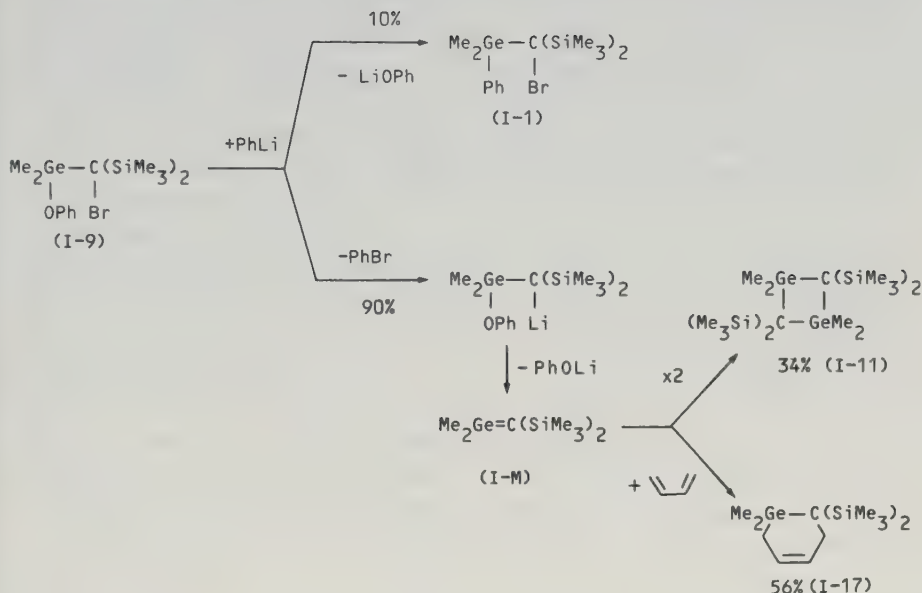
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
316	Si_2Ge	$(M)^+$	9
301	Si_2Ge	$(M-Me)^+$	19
275	Si_2Ge	$(Me_2Ge(CH)C(SiMe_3)_2)^+$	3
262	Si_2Ge	$(Me_2GeC(SiMe_3)_2)^+$	4
247	Si_2Ge	$(MeGeC(SiMe_3)_2)^+$	20
197	Si_2	$((Me_3Si)(Me_2Si)CCH_2CHCH_2)^+$	42
182	Si_2	$((Me_2Si)CCH_2CHCH_2)^+$	41
167	Si_2	$((Me_2Si)(MeSi)CCH_2CHCH_2)^+$	23
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	33
109	Si	$(MeSiCCH_2CHCH_2)^+$	19
108	Si	$(MeSiCCH_2(CH)_3)^+$	23
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks:

m/z	312	313	314	315	316	317	318	319
ber. %	49.8	12.5	71.4	36.3	100	25.1	27.7	6.1
gef. %	49.0	12.1	70.5	35.2	100	25.0	27.1	6.3

Ergebnis:



Versuch 28: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Buta-1.3-dien.

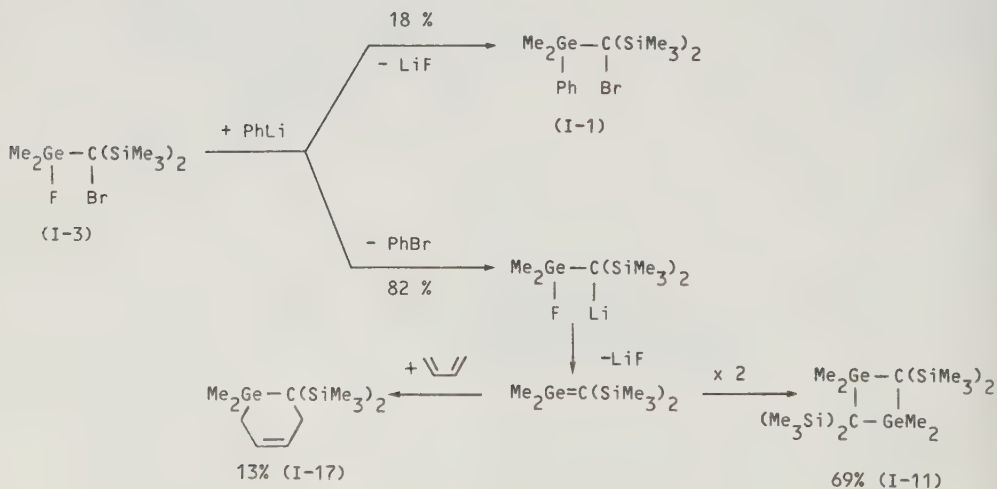
Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.180 g (0.5 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O werden unter Rühren zunächst 0.5 mmol PhLi in 5 ml Diethylether getropft. Man beläßt noch eine Viertelstunde bei dieser Temperatur. Anschließend kühlt man auf -196°C ab, kondensiert bei dieser Temperatur 27 mmol Buta-1.3-dien auf und läßt unter Rühren auf -40°C kommen. Bei dieser Temperatur thermolysiert man 2 Std.. Anschließend taut man auf und engt auf ca. 2 ml ein.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Hauptsignale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O):

Chem. Verschiebung		Ausbeute	Zuordnung [*]	Charakt.
8.5	60.5	18	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Ph Br	s.S. 75
9.7	30.7	13	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.Vers. 17
20.2	62.5	69	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2$	s.Vers. 10

* Die Produkte werden durch ein ^1H -NMR-Spektrum in Benzol identifiziert (vgl. Vers. 17).

Ergebnis:



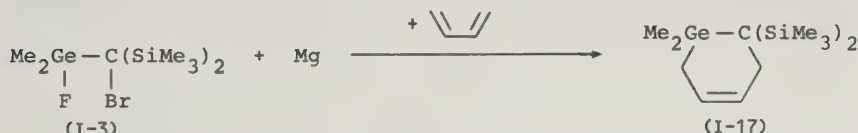
Versuch 29: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Magnesium in Gegenwart von Buta-1.3-dien.

Auf eine Lösung von 0.476 g (1.32 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$, 0.164 g (6.74 mmol, Stöch. : 1:5.1) Magnesiumpulver und 5 Tropfen 1.2-Dibromethan in 20 ml Diethylether (ohne $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ kein Umsatz) kondensiert man ca. 20 mmol Buta-1.3-dien. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen Röhrchen bei 60°C 2 Stunden erhitzt. Es bildet sich hierbei ein farbloser Niederschlag.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt im $\text{Me}_3\text{Si-}$ und $\text{Me}_2\text{Ge-}$ Bereich nur zwei Signale: bei 9.5 und 30.7 Hz im Flächenverhältnis 3:1, die der Verbindung 1.1-Dimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en (I-17) zugeordnet werden können.

Nach dem Abziehen von Lösungsmittel und überschüssigem Butadien verbleibt ein grauer Rückstand. Die anschließende Destillation liefert das Produkt (I-17) bei 45°C/HV, in 75 % (0.320 g, 0.10 mmol) Ausbeute (Charakterisierung vgl. Vers. 27).

Ergebnis:



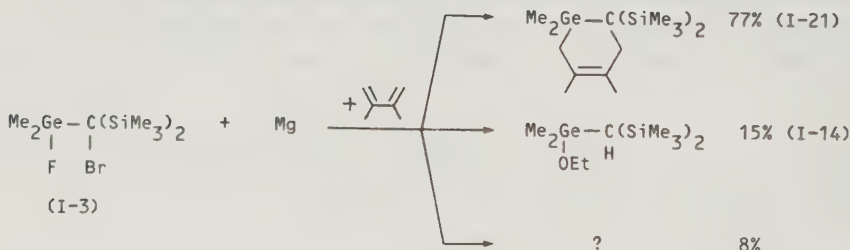
Versuch 30: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Magnesium in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien.

0.400 g (1.11 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$, 0.158 g (6.89 mmol, Stöchiomet.: 1:6.0) Mg, 0.82 g (10.00 mmol, 9 facher Überschuß) 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien und 2 Tropfen 1.2-Dibrommethan, gelöst in 20 ml Diethylether, werden in einem abgeschmolzenen Röhrchen auf 90°C erhitzt (Bildung eines farblosen Niederschlags). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt im $\text{Me}_3\text{Si-}$ und $\text{Me}_2\text{Ge-}$ Bereich folgende Signale (chem. Verschiebung in Hz, gg. i-TMS):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Ausbeute(%)	Zuordnung	Charakt.
6.8	27.8	3:1	77	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ s.Vers. 24
11.2	37.3	3:1	15	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ s.Vers. 20 OEt H
17.8	-	8	?	

Nach dem Abziehen von Lösungsmittel und überschüssigem Butadien verbleibt ein grauer Rückstand. Die anschließende Destillation bei 60°C/HV liefert die oben beschriebenen Produkte (Charakterisierung von Verbindung (I-21), vgl.Vers. 24 und (I-14), vgl.Vers. 20).

Ergebnis:



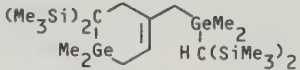
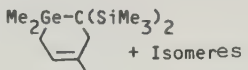
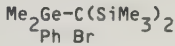
Das System I-3 + Mg verhält sich formal als Hochtemperaturquelle (keine Bildung des Dimeren (I-11) als Konkurrenzprodukt zum Diels-Alder-Produkt). Das Fehlen des üblicherweise ebenfalls entstehenden En-Reaktionsproduktes (I-22) spricht jedoch gegen das Germaethen I-M als reaktive Zwischenstufe.

Versuch 31: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von 2-Methylbuta-1.3-dien.

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 1.539 g (3.55 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1.20 g (17.65 mmol; 4.9 facher Überschuß) 2-Methylbuta-1.3-dien in 50 ml Diethylether werden unter Rühren 3.55 mmol PhLi in 10 ml Ether getropft. Man beläßt noch eine Viertelstunde bei dieser Temperatur und rührt anschließend

bei -20°C 2 Stunden. Im Zuge der Thermolyse wird keine Abscheidung von PhOLi aus der schwach gelben Lösung beobachtet. Dann läßt man auf RT kommen.

Ein nach dem Auftauen gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz, i-TMS, Et_2O):

chem.Verschieb.	Flächen- verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.	
1.7	3.4	1:1	2.6		s.u.
5.3	29.2	3:1	31.3		s.u.
8.3	60.3	3:1	17.0		s.C 2.3.
11.3			3.6	?	
16.8	50.2	3:1	6.0		s.Vers.21
20.2	62.5	3:1	39.5		s.Vers. 10

Zur Aufarbeitung wird das Lsm. bei RT/ÖV abgezogen. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem PhOLi ab und wäscht den Rückstand 3 mal mit Pentan aus. Die Lösung wird auf ca. 15 ml eingeeengt.

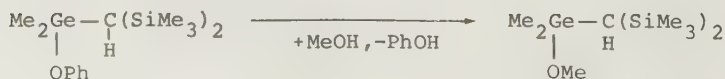
Bei -78°C erhält man farblose Kristalle (1.Fraktion). Das Lösungsmittel wird nun im ÖV vollständig abgezogen. Die Destillation der verbleibenden Flüssigkeit liefert bis 80°C/HV die 2.Fraktion, bei 80°C bis 130°C/HV die 3.Fraktion.

Die drei Fraktionen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale im Bereich der Me_3Si - und Me_2Ge -Gruppe (chem.Verschiebung in Hz, i-TMS, Benzol):

Chem.Verschieb.	Flächen- verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
<u>1.Fraktion (Bz)</u>				
22.9	55.9	3:1	100	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$ s.Vers.10
<u>2.Fraktion (Bz)</u>				
9.5	25.6	3:1	49.7	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ s.u.
7.8	60.0	3:1	28.2	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph} \quad \text{Br} \end{array}$ s.S. 75
7.8	27.8	3:1	5.7	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ s.u.
10.4	53.2	3:1	8.1	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph} \quad \text{H} \end{array}$ s.u.
15.3	40.5	3:1	8.3	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{OPh} \quad \text{H} \end{array}$ s.Vers.21
<u>3.Fraktion (Bz)</u>				
10.3	54.7	3:1	20	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph} \quad \text{Br} \end{array}$ s.S: 75
12.0, 14.9, 25.4, 34, 1	1:1:3:3	39	$\begin{array}{c} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{GeMe}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Me}_2\text{Ge} \quad \quad \text{HC}(\text{SiMe}_3)_2 \end{array}$ s.u.	
16.6	-	11	?	
22.2	55.7	30	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$ s Vers.10	

Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC:

570 mg Fraktion (2) bzw. 310 mg Fraktion (3) werden in 2 ml Et₂O und 0.5 ml Methanol gelöst und über Nacht gerührt. Dabei erfolgt - laut ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ - folgende Änderung im Falle der Fraktion (2):*



* vgl. hierzu Vers. 21

Die übrigen Verbindungen aus Fraktion (2) sowie die Verbindungen aus Fraktion (3) reagieren nicht mit Methanol.

Die HPLC-Trennung der 2. Fraktion wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Säulen: Analytische: ODS (4.6 mm x 250 mm)

Präparative: ODS (21.5 mm x 250 mm)

Säulentemperatur: RT

Mobile Phase: Methanol 98%; H₂O 2%

Druck: Analytische Säule: 83 bar = 1 ml/min

Präparative Säule: 35 bar = 20 ml/min

Detektoren: UV-Detektor (220 nm)

Refraktometer

Aufgebrachte Probenmenge: 1 µl (analytische Säule)

Maximale Einspritzmenge: 150 µl (präparative Säule)

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung (2. Fraktion) zeigt folgende Signalverteilung:



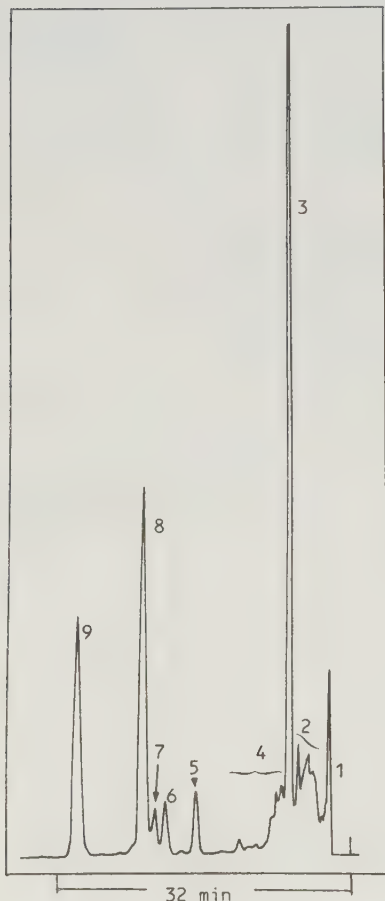
Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS, CDCl ₃)
1	PhOH	*
2	Et ₂ O	*
3	?	**
4	?	**
5	?	**
6	?	**
7	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{H} \end{array}$	6.8 43.5 (3:1) -30.9(H)
8	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{Br} \end{array}$	5.6 58.6 (3:1)
9	?	
10	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	s.u.
11	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	s.u.

* Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Substanz.

** Nicht identifiziert.

Die HPLC-Trennung der 3.Fraktion wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Als mobile Phase werden 85% MeOH und 15% Aceton verwendet.

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung (3.Fraktion) zeigt folgende Signale:

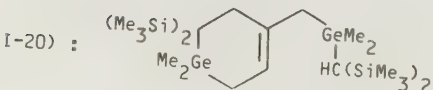


Fraktion Zuordnung		Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS C ₆ D ₆)		
1	Et ₂ O	*		
2	?	**		
3	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{Br} \end{array}$	10.4	54.9 (3:1)	
4	?	***		
5	?	***		
6	?	***		
7	?	***		
8	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$	22.7	55.6 (3:1)	
9	(I-20)	s.u.		

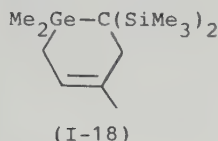
* Nachgewiesen durch Zugabe von Et₂O.

** Nicht identifiziert.

*** Die HPLC-Fraktionen Nr.5,6,7 haben signalreiche ¹H-NMR-Spektren. Aufgrund der geringen Substanzmengen war eine Identifizierung nicht möglich. Denkbar wäre, daß diese Fraktionen auch das Isomere I-2 a und ein En-reaktionsprodukt erhalten.



Charakterisierung von 1.1.4-Trimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-
-1-germacyclohex-3-en (I-18):



farblose Kristalle

Kp.: 60°C/HV

Analysen: $C_{14}H_{32}Si_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	51.08	9.80	329.17
gef.	49.80	9.47	330 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Bz	9.5	25.6	103.0	150.9	196.0 (m)	495.4 (m)
$CDCl_3$	6.8	29.5	113.5	152.1	207.0 (m)	492.5 (m)
Zuordnung: $(Me_3Si)_2$ Me_2Ge CH_2-Ge Me CH_2-C $CH=$						

^{13}C -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: s.Tab. 8 und Abb. C3

IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (v.w.) (CCl_4)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
330	Si_2Ge	$(M)^+$	10
315	Si_2Ge	$(M-Me)^+$	11
275	Si_2Ge	$(MeGeCH_2C(SiMe_3)_2CH_2)^+$	7
262	Si_2Ge	$(Me_2GeC(SiMe_3)_2)^+$	9
247	Si_2Ge	$(MeGeC(SiMe_3)_2)^+$	20
211	Si_2	$((Me_3Si)_2CCH_2CCHCH_2)^+$	53
196	Si_2	$((Me_3Si)Me_2SiCCH_2CCHCH_2)^+$	22
195	Si_2	$((Me_3Si)Me_2SiCCHCCHCH_2)^+$	33
181	Si_2	$((Me_2Si)_2CCHCCHCH_2)^+$	28
151	Si_2	$((Me_2Si)_2CCHCH)^+$	21
137	Si	$((Me_3Si)CCHCCHCH_2)^+$	20
123	Si	$((Me_3Si)CCHCCH)^+$	33
122	Si	$(Me_2SiCCHCCHCH_2)^+$	30
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	41
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

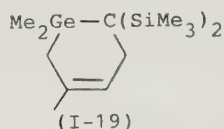
metastabiler peak

m* ber.	m* gef.	mögl.Übergang	elimin.Neutralteilchen
232.85	232.5	(262) ⁺ -15	Me

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	326	327	328	329	330	331	332
ber. %	49.6	13.0	71.2	37.0	100	26.1	27.9
gef. %	50.5	11.2	70.8	40.5	100	25.2	29.2

Charakterisierung von 1.1.3-Trimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-
-1-germacyclohex-3-en (I-19):



farblose Kristalle

Kp.: 60°C/HV

¹H-NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Bz	12.7	25.9	117.0	152.0	202.4 (m)	510.0 (m)
CDCl ₃	4.9	25.4	110.4	149.0	202.0 (m)	510.0 (m)
Zuordnung: Me ₃ Si Me ₂ Ge Me CH ₂ -Ge CH ₂ -C CH=						

¹³C-NMR-Spektrum: siehe Tab. 8IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1683 \text{ cm}^{-1}$ (v.w.) (in CCl₄)Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
330	Si ₂ Ge	(M) ⁺	18
315	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	24
275	Si ₂ Ge	(MeGe(CH ₂)C(SiMe ₃) ₂ (CH ₂)) ⁺	12
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GEC(SiMe ₃) ₂) ⁺	9
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	35
211	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂) ⁺	41
210	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂ -H) ⁺	21
196	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂ -Me) ⁺	36
195	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂ -Me, H) ⁺	45
182	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂ -Me, H, CH ₂) ⁺	64
181	Si	((Me ₃ Si) ₂ CCH ₂ CHCCH ₂ -2 Me) ⁺	62
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	57
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

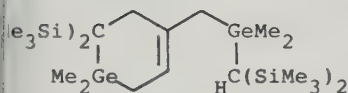
metastabiler peak

m* ber.	m* gef.	mögl.Übergang	elim.Neutralteilchen
232.85	233	(262) ⁺ -15	Me

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	326	327	328	329	330	331	332	333
ber. %	49.6	13.0	71.2	37.0	100	26.2	27.9	6.4
gef. %	50.7	13.6	76.7	37.4	100	21.1	22.3	6.4

Charakterisierung von 1.1-Dimethyl-4[2.2-dimethyl-3.3-bis(trimethylsilyl)-2-germapropyl-3]-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en(I-20):



(I-20)

farbloses Öl

Kp. : 130°C

Analysen: C₂₃H₅₆Si₄Ge₂

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	46.81	9.56	590.17
gef.	48.29	9.81	590 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS									
CDCl ₃	3.7	6.6	20.8	25.6	105.7	150.4	204.6(m)	473.6(m)	-59.2	
Bz	12.4	15.1	25.4	34.4	120.8	163.4	204 (m)	484 (m)	-54.1	
Zuordnung:	(Me ₃ Si) ₂	(Me ₃ Si) ₂	Me ₂ Ge	Me ₂ Ge	CH ₂ -Ge	CH ₂ -Ge	CH ₂ -C	=CH		H
	Ring	Kette	Ring	Kette	Ring	Kette	Ring			

¹³C-NMR-Spektrum: s.Tab. 8 und Abb. C4

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$ = 1595, 1625 cm⁻¹ (v.w.) KBr

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
590	Si ₄ Ge ₂	(M) ⁺	1
575	Si ₄ Ge ₂	(M-Me) ⁺	3
314	Si ₄ Ge ₂	(Me ₂ GeCH ₂ (CH ₂)CCHCH ₂ C(SiMe ₃) ₂) ⁺	5
284	Si ₂ Ge	(MeGeCH ₂ (CH ₂)CCHCH ₂ C(SiMe ₃)(SiMe ₂)) ⁺	2
263	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	100
247	Si ₂ Ge	(MeGeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	8
129	Si ₂	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺	61
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	28
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	60

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595
ber. %	13.3	6.2	38.7	27.7	84.6	51.8	100	61.8	84.3	40.0	35.7	13.8
gef. %	13.0	6.1	38.2	26.8	84.0	51.0	100	61.2	83.5	41.1	36.0	13.0

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-phenylgerman (I-38):

$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \text{H} \\ \text{Ph} \end{array}$ (I-38)	farblose Flüssigkeit Kp.: 60°C/HV
--	---

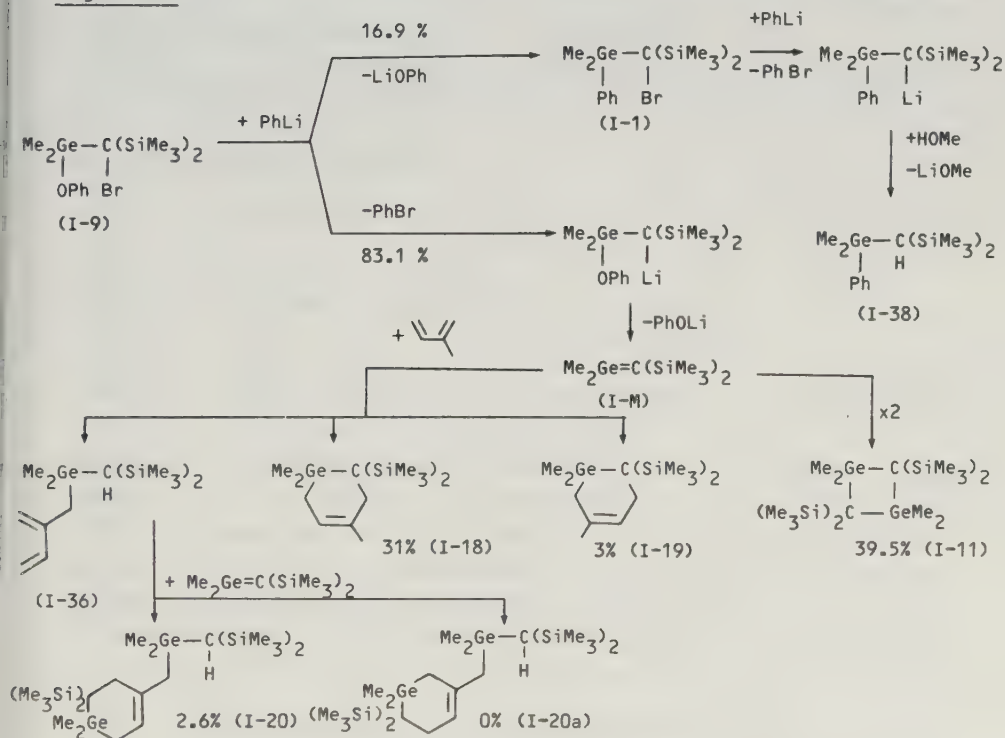
¹H-NMR-Spektrum

LSm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	6.8	43.5	641 (m)	662 (m)	-30.9
Bz	10.4	53.2	verd.		-30.9
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	Ph		H

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
340	Si ₂ Ge	(M) ⁺	1
325	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	62
248	Si ₂ Ge	(M-Me, Ph) ⁺	9
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	25
181	Ge	(Me ₂ GePh) ⁺	18
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	21
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Ergebnis:



Anmerkung: Es fällt auf, daß das zu erwartende En-Reaktionsprodukt I-36 sich nicht auffinden läßt, jedoch aber dessen 2+4 - Cycloadditionsprodukt I-20 mit dem Germaethen I-M. Das noch denkbare Isomere I-20a ist ebenfalls nicht unter den identifizierten HPLC-Fractionen.

Versuch 32: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Propen.

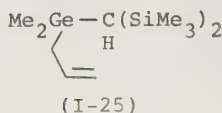
Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.825 g (1.90 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Ether werden unter Rühren zunächst 1.90 mmol n-BuLi in 10 ml Diethylether getropft. Man beläßt noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Anschließend kühlt man auf -196°C ab, kondensiert 27 mmol Propen (14-facher Überschuß) auf und läßt unter Rühren auf RT kommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

chem.Verschiebung — in Et_2O	Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.
10.4 23.6	56	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.u.
11.3 -	6	?	
17.3 51.2	20	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ OPh H	s.Vers.21
20.0 62.5	10	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2$	s.Vers.10
20.0 29.5	8	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Bu Br	s.Vers.10

Zur Aufarbeitung zieht man zunächst bei RT/ÖV das Lösungsmittel, überschüssiges Propen und gebildetes nBuBr ab. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem PhOLi ab und wäscht 3 mal mit Pentan aus. Anschließend destilliert man das Produkt (I-25, s.u.) bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$ (farblose Flüssigkeit).

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl-(2-propenyl)german (I-25):



farblose Flüssigkeit
Kp.: $40^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $C_{12}H_{30}Si_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	47.54	9.98	303.16
gef.	47.37	9.64	304 (MS)

 ^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Et_2O	10.24	23.43	151.2(t)	161.0(t)	420(m)	435(m)
$CDCl_3$	8.3	21.4	152.3(t)	160.8(t)	438(m)	515(m)
Zuordnung: Me_3Si Me_2Ge $Ge-CH_2$ $=CH_2$ $CH=$						

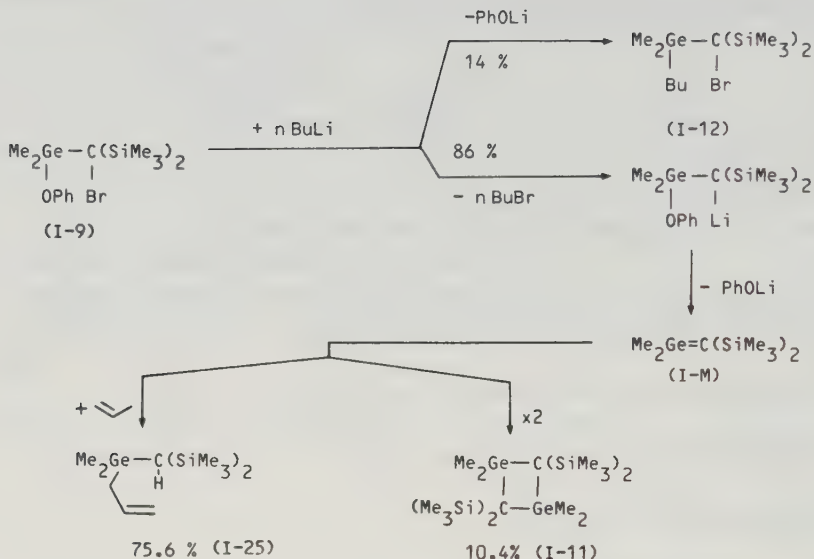
 ^{13}C -NMR-Spektrum: siehe Tab. 9 und Abb. C4IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ (s)Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
304	Si_2Ge	$(M)^+$	0.1
289	Si_2Ge	$(M-Me)^+$	12
263	Si_2Ge	$(Me_2GeCH(SiMe_3)_2)^+$	89
247	Si_2Ge	$(M-CH_2CHCH_2, H, Me)^+$	6
232	Si_2Ge	$(M-CH_2CHCH_2, H, 2Me)^+$	5
175	$SiGe$	$(Me_2GeCHSiMe_2)^+$	8
145	$SiGe$	$(MeGeCHSiMe)^+$	9
129	Si_2	$(Me_2SiHCSiMe_2)^+$	69
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	12
98	Si_2	$(MeSiCSiMe)^+$	29
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	300	301	302	303	304	305	306	307
ber. %	50.0	12.0	71.5	35.7	100	24.1	27.6	5.8
gef. %	51.2	13.1	72.3	36.2	100	24.5	27.2	5.0

Ergebnis:



Versuch 33: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von i-Buten.

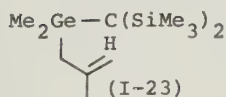
Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 1.180 g (2.72 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Diethylether wird unter Rühren die äquimolare Menge PhLi in 10 ml Et_2O getropft. Man beläßt bei dieser Temperatur noch eine halbe Stunde. Anschließend kühlt man auf -196°C ab, kondensiert bei dieser Temperatur 16 mmol (5.8-facher Überschuß) i-Buten auf und läßt unter Rühren auf -20°C kommen. Man rührt bei -20°C 2 Stunden und läßt dann auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (im Bereich von Me_3Si - und Me_2Ge -Gruppen, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O):

chem.Verschiebung	Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.	
8.7	60.0	12.3	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph} \quad \text{Br} \end{array}$	s. Kap.C2.3.
11.2	27.9	42.6	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	s. u.
11.2	29.2	21.4	$\begin{array}{c} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{Me}_2\text{Ge} \quad \text{GeMe}_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	s.u.
20,2	62.5	12.7	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$	s.Vers.10
16.8	51.0	11	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \quad \text{Ph} \quad \text{H} \end{array}$	s.Vers.21

Zur Aufarbeitung zieht man zunächst bei RT/ÖV das Lsm. und überschüssiges i-Buten ab. Man nimmt in Pentan auf, frittet von entstandenem PhOLi ab und wäscht 3 mal mit Pentan aus. Das Pentan wird bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend destilliert man bei 40°C/HV die 1.Fraktion (farblose Flüssigkeit), bei 40°C-110°C die 2.Fraktion (farblose Flüssigkeit und Kristalle) und bei 130°C die 3.Fraktion (farblose Flüssigkeit, die bald kristallisiert). Laut ^1H -NMR-Spektrum sind die Fraktionen wie folgt zusammengesetzt:

- 1.Fraktion: fast reines En-Reaktionsprodukt (I-23)
- 2.Fraktion: $\text{Me}_2\text{GePhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$
- 3.Fraktion: reine Verbindung (I-24)

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethyl(2-methyl-2-propenyl)german (I-23):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 40°C/HV

Analysen: $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	49.25	9.32	318.16
gef.	49.83	10.25	319 (MS)

^1H -NMR-Spektrum:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Et_2O	10.9	27.0	verd.	verd.		-50.2
CDCl_3	9.0	24.9	151.8(m)	160.1(m)	408(m)	-54.6
Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ Me_2Ge $\text{CH}_2\text{-Ge}$ CH_3 $\text{CH}_2=$ H						

^{13}C -NMR-Spektrum: siehe Tab. 9 und Abb. C4

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1595, 1635 \text{ cm}^{-1}$ (w.)

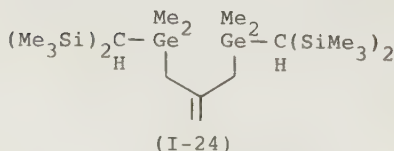
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
318	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	1
303	Si_2Ge	$(\text{M-Me})^+$	15
262	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	85
247	Si_2Ge	$(\text{MeGeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	8
175	SiGe	$(\text{MeGeHCSiMe}_3)^+$	4
129	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCHSiMe}_2)^+$	84
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	14
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	16
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	314	315	316	317	318	319	320	321
ber. %	49.8	12.5	71.3	36.4	100	25.1	27.7	6.1
gef. %	51.0	12.0	74.3	34.7	100	21.7	24.3	5.1

Charakterisierung von 2.2.6.6-Tetramethyl-1.1.7.7-tetrakis-(trimethylsilyl)-4-methyleno-2.6-digermaheptan (I-24):



farblose Kristalle

Fp.: 35°C

Sbp.: $130^\circ\text{C} / \text{HV}$

Analysen: $C_{22}H_{56}Si_4Ge_2$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	45.69	9.77	578.22
gef.	44.32	8.98	578 (MS)

^1H -NMR-Spektrum:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	11.2	28.8	156.2	398.1	-50.7
Bz	14.2	36.4	163.3	409.4	-52.6
Zuordnung:	(Me ₃ Si) ₂	Me ₂ Ge	CH ₂ Ge	CH ₂ =	H

^{13}C -NMR-Spektrum: siehe Tab. 9

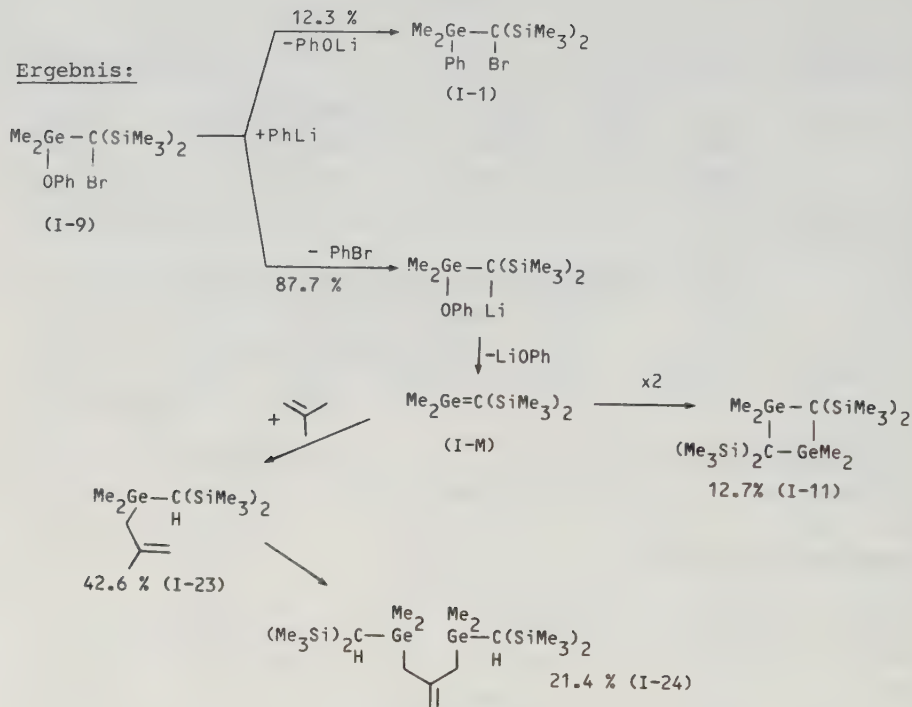
IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1590, 1615 \text{ cm}^{-1}$ (w.)

Massenspektrum (15 eV)

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
578	Si ₄ Ge ₂	(M) ⁺	1
503	Si ₄ Ge ₂	(M-Me) ⁺	1
460	Si ₃ Ge ₂	(M-Me, Me ₃ Si) ⁺	2
402	SiGe ₂	(M-2Me, 2Me ₃ Si) ⁺	8
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	100
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	4

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583
ber. %	13.3	6.1	38.9	27.4	84.8	51.1	100	61.0	84.1	39.3	35.5	13.0
gef. %	11.6	8.3	37.6	26.2	78.1	51.8	100	66.0	81.4	46.0	38.3	16.2



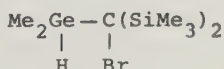
Versuch 34: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Magnesium in Gegenwart von i-Buten.

Auf eine Lösung von 0.700 g (1.94 mmol) $\text{Me}_2\text{GeFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.284 g (11.68 mmol, 6-facher Überschuß) Magnesiumpulver und 2 Tropfen 1.2-Dibromethan in 20 ml Et_2O kondensiert man ca. 20 mmol i-Buten. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen Röhrchen bei 90°C 2 Stunden erhitzt (Bildung eines farblosen Niederschlags).

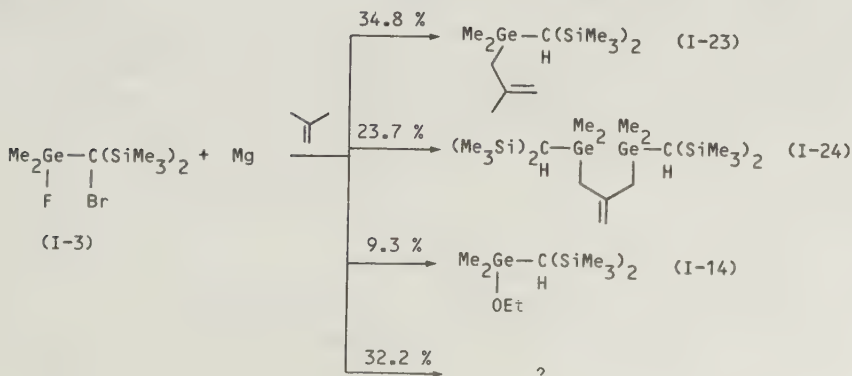
Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale (90 MHz, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

chem.Verschiebung	Flächen-verh.	Ausbeute(%)	Zuordnung	Charakt.	
11.2	27.0	3:1	34.8	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  H	s.Vers.33
11.2	29.7	3:1	23.7	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	s.Vers.33
11.2	37.6	3:1	9.3	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  OEt H	s.Vers.21
17.8	81.0	3:1	32.2	?	

Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein schwarzer Rückstand übrig. Man nimmt in Pentan auf, frittet von MgFBr und Mg ab und wäscht 3 mal aus. Das Lösungsmittel wird wieder vom Filtrat abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhält bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$ eine 1.Fraktion und bei $70^\circ\text{C}/\text{HV}$ eine 2.Fraktion. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die 1.Fraktion die Verbindung (I-23) und eine unbekannte Verbindung in etwa gleicher Menge. Die 2.Fraktion besteht aus der reinen unbekannten Verbindung, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum-Signale bei 15.8, 81.2 Hz zeigt (CCl_4). Laut MS beträgt die Molekülmasse $m/z = 342$ ($\text{Si}_2\text{Ge}_1\text{Br}_1$ -Isotopenmuster). Somit ist folgende Verbindung denkbar:



Ergebnis:



Versuch 35: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von N_2O .

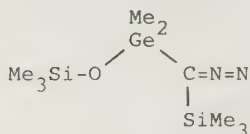
Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 0.940 g (2.23 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 10 ml Diethylether und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Anschließend kühlt man auf -196°C ab, kondensiert ca. 27 mmol N_2O auf das Reaktionsgemisch und läßt unter Rühren auf -20°C kommen. Man rührt bei dieser Temperatur 2 Stunden. Im Zuge der Thermolyse beobachtet man einen Farbwechsel nach Orange.

Man läßt unter Rühren auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (im Bereich der Me_3Si und Me_2Ge -Gruppen, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS, Et_2O).

Chem.Verschiebung	Flächenverh.	Ausbeute(%)	Zuordnung	Charakt.
5.3 16.8 46.8	3:3:1	81	(I-16)	s.u.
15.1	-	19	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	s.Lit. ⁴⁴⁾

Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelber Rückstand übrig. Man nimmt in Pentan auf, frittet vom PhOLi ab und wäscht 3 mal aus. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen und der Rückstand anschließend destilliert. Bei $45^\circ\text{C}/\text{HV}$ erhält man die nachstehend charakterisierte Verbindung in 0.34g (1.1 mmol, 49% d.Th.) Ausbeute.

Charakterisierung von Trimethylsilyl-trimethylsiloxydimethylgermyldiazomethan(I-16):



(I-16)

orange-rote Flüssigkeit

Kp.: $45^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $C_9H_{24}N_2OSi_2Ge$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	35.43	7.93	9.18	305.08
gef.	35.34	8.25	-	306 (MS)

 ^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	5.3	17.0	46.8
Bz	10.7	15.9	33.2

Zuordnung: Me_3Si-C Me_3Si-O Me_2Ge IR-Spektrum: $\nu_{C=N=N} = 2040 \text{ cm}^{-1}$ (s)Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
306	Si_2Ge	$(M)^+$	8
291	Si_2Ge	$(M-Me)^+$	3
263	Si_2Ge	$(M-Me, N_2)^+$	11
193	$SiGe$	$(Me_2GeOSiMe_3)^+$	4
173	Si_2	$(Me_3SiOCNSiMe_2)^+$	9
159	Si_2	$(Me_3SiOCSiMe_2)^+$	36
143	Si_2	$(Me_2SiOCNSiMe)^+$	39
133	Si_2	$(Me_2SiOCSiMe)^+$	52
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	37
89	Si	$(Me_3SiO)^+$	12
85	Si	$(Me_3SiC)^+$	12
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

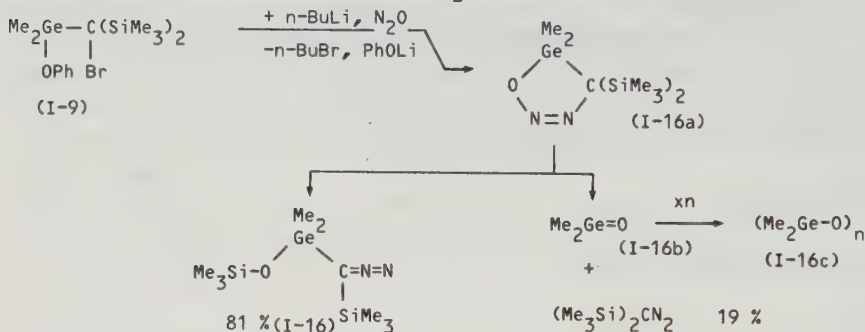
MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	302	303	304	305	306	307	308	309
ber.%	50.4	10.7	71.9	34.1	100	27.1	27.4	5.2
gef.%	49.0	11.5	72.5	35.1	100	28.0	29.0	6.5

Ergebnis:

Die Umsetzung von $Me_2Ge(OPh)CBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi in Gegenwart von Distickstoffmonoxid bei $-20^\circ C$ führt in quantitativer Reaktion unter Abspaltung von $PhOLi$ zu 4.4-Dimethyl-5.5-bis-(trimethylsilyl)-1.2.3.4-diazaoxagermacyclopenten (I-16A),

das sich zu 81 % thermisch unter 1.3-Umlagerung einer Me_3Si -Gruppe in das offenkettige Diazomethanderivat (I-16) und zu 19 % unter β -Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan offenbar in Dimethylgermaketon zersetzt, welches polymerisiert. Letzteres konnte allerdings NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden; möglicherweise ist das Me_2GeO -Polymere unlöslich.



Versuch 36: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Acetonitril.

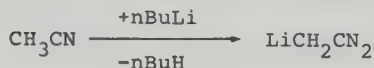
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.560 g (1.30 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Et_2O tropft man die äquimolare Menge n-BuLi in 10 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Daraufhin wird bei -20°C eine Lösung von 0.5 ml (9.50 mmol: 7.3-facher Überschuß) Acetonitril in 2 ml Et_2O zuge-
tropft.

Man rührt bei dieser Temperatur noch 2 Stunden, dann läßt man auf RT kommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich nur zwei Signale bei 12.4, 41.4 Hz im Flächenverhältnis 3:1, die der Verbindung 1.1-Bis(trimethylsilyl)-2.2-dimethyl-3-cyano-2-germapropan zugeordnet werden können (quantitativer Umsatz).

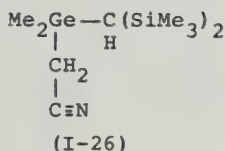
Bei der Aufarbeitung bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein farbloser Rückstand übrig. Man nimmt in Pentan auf, frittet von PhOLi ab und wäscht 3 mal mit Pentan. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen und der Rückstand anschließend bei $90^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert. Ausbeute: 0.351 g (1.10 mmol, 88% d.Th.).

Anm. Die Metallierung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ in Gegenwart von CH_3CN führt ebenfalls zum Produkt (I-26), der Umsatz beträgt aber nur 42% (es verbleiben 58% Edukte). Möglicherweise wird $n\text{-BuLi}$ durch Acetonitril



verbraucht (vgl. hierzu Lit.78) .

Charakterisierung von 1.1-Bis(trimethylsilyl)-2.2-dimethyl-3-cyano-2-germapropan (I-26):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 90°C/HV

Analysen: $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NSi}_2\text{Ge}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	43.73	9.01	4.63	302.10
gef.	44.07	8.94	4.18	303 (MS)

^1H -NMR-Spektren:

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	12.4	41.4	verd.	-31.0
CCl_4	11.2	42.8	143.3	-33.9
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	CH_2	H

^{13}C -NMR-Spektrum: (CDCl_3): = 1.45 (Me_2Ge), 2.84 (Me_3Si),
3.38 (CH), 5.61 (CH_2),
128.05 (CN) (ppm)

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 2230 cm^{-1} (s)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
303	Si ₂ Ge	(M) ⁺	0.1
288	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	74
263	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	67
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	12
175	SiGe	(Me ₂ GeCHSiMe ₂) ⁺	14
145	SiGe	(MeGeCHSiMe) ⁺	13
129	Si	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	70
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	17
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	18
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

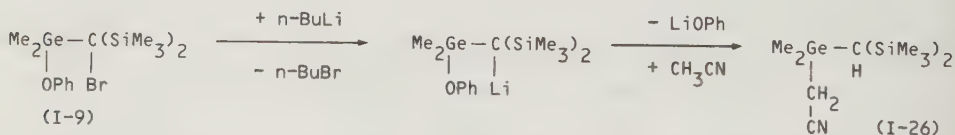
Metastabile peaks

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
211.8	211.5	288 ⁺ - 41 247 ⁺	CH ₃ CN

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	299	300	301	302	303	304	305	306
ber. %	50.1	11.6	71.6	35.2	100	23.4	27.4	5.6
gef. %	50.0	12.6	70.4	34.7	100	21.4	28.5	6.5

Ergebnis:



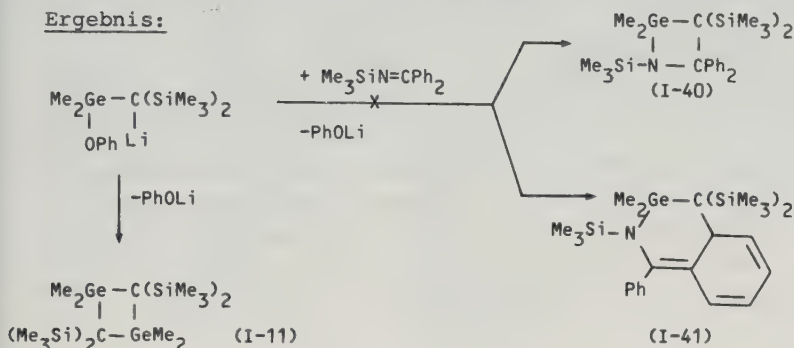
Versuch 37: Umsetzung von Me₂Ge(OPh)CBr(SiMe₃)₂ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Me₃SiN=CPh₂.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.749 g (1.73 mmol) Me₂Ge(OPh)CBr(SiMe₃)₂ in 40 ml Ether tropft man die äquimolare Menge n-BuLi in 10 ml Ether und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Daraufhin wird bei -20°C eine Lösung 0.837 g (3.3 mmol, Stöchiometrie; 1:1.9) Me₃Si-N=CPh₂ in 5 ml Ether zugetropft. Im Zuge des Zutropfens wird die Lösung orange-farben.

Man rührt die Lösung bei -20°C noch 2 Stunden, dann läßt man sie auf RT kommen, wobei man eine Farbänderung von orangegelb nach gelb beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung des $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren an (Signale bei 19.9, 62.5 Hz).

Anm.: Umsetzungen von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ mit $\text{Me}_2\text{GeFClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{GeBrCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ führten ebenfalls zu keinem [2+2]- bzw. [2+4]-Cycloadditionsprodukt.

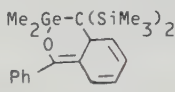
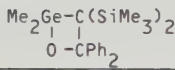
Ergebnis:



Versuch 38: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Benzophenon.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 9.420 g (0.97 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 10 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Anschließend wird bei -20°C eine Lösung von 0.21 g (1.1 mmol: Stöchiom.: 1:1.1 ...) Benzophenon in 10 ml Et_2O langsam zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt nach orangerot um. Anschließend rührt man bei dieser Temperatur eine halbe Stunde, dann läßt man auf RT kommen, wobei sich die orangerote Lösung nach orangegelb aufhellt.

Ein nach dem Auftauen gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz, i-TMS, Et_2O).

chem.Verschiebung		Flächen- verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
11.4		-	28 *)	?	-
					s.u.
12.2	6.8	3:1	26		
17.8	50.1	3:1	45		s.u.

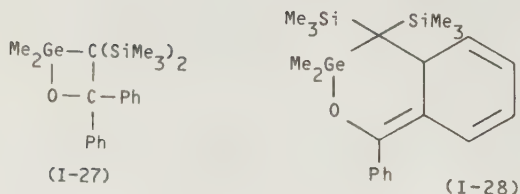
*) Wegen der Deutung der Ausbeuteprozente vgl. Vers. 38a

Zur Aufarbeitung werden 0,2 ml Me_3SiCl (1,6 mmol, 2-facher Überschuß) zugetropft. Die Lösung wird innerhalb 15 min. trüb. Man rührt noch 30 min. und zieht anschließend das Lsm., überschüssiges Me_3SiCl und gebildetes Me_3SiOPh bei RT/HV ab. Man nimmt in Pentan/ Et_2O (5:1) auf, frittet vom LiCl ab und wäscht 3 mal mit dem Lösungsmittelgemisch nach. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan/ Et_2O (1:1). Man erhält ein Gemisch der Produkte I-27 und I-28 (ca. 1:1).

Anm.: 1) Die Produkte (I-27) und (I-28) sind in reinem Pentan relativ schwer löslich. In der Et_2O -Pentan-Lösung löst sich auch das gemäß $\text{PhOLi} + \text{Me}_3\text{SiCl} \rightarrow \text{LiCl} \downarrow + \text{PhOSiMe}_3$ gebildete PhOSiMe_3 recht gut. PhOSiMe_3 ist durch Abziehen bei RT/ÖV gut abtrennbar.

2) Es bleibt nach der Umkristallisation ein rotes Öl übrig, das nicht näher untersucht wurde.

Charakterisierung von 2,2-Dimethyl- 3,3-bis(trimethylsilyl)-4,4-diphenyl-1,2-oxagermacyclobutan(I-27) bzw. 1-Phenyl-3,3-dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-10H-2,3-oxagermanaphthalen (I-28):



Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OSiGe}$

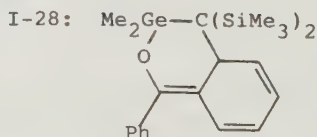
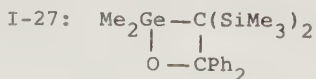
	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	59.61	7.73	443.28
gef.	58.22	7.54	444 (MS)

Versuch 38a: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Benzophenon bei -78°C

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.31 g (0.71 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge $n\text{-BuLi}$ in 10 ml Et_2O . Anschließend wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 0.15 g (0.83 mmol; Stöchiometrie; 1:1.2) Benzophenon in 5 ml Et_2O langsam zugetropft. Es wird eine intensive rote Färbung beobachtet. Man zieht bei dieser Temperatur das Lsm. bis auf ca. 5 ml ab. Ein sofort aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum bei -40°C zeigt Signale bei 17.8 und 50.1 Hz (4-Ring: I-27), bei 12.2 und 40.5 Hz (6-Ring: I-28); die beiden Ringe im Verhältnis ca. 5:1 (s.unten).

Weitere NMR-Spektren lt. Tabelle lieferten folgende Mengenverhältnisse der beiden Ringe I-27 und I-28:

T ($^\circ\text{C}$)	Zeit	% - Anteil (I-27 : I-28)		
-40	10 min	83	:	17
-20	10 min	80	:	20
+25	1 Std	59	:	41
+25	ü. Nacht	56	:	44



Ergebnis: 1) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert bei -40°C in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ rascher als in Anwesenheit von DMB, ein Befund, der auf die direkte Reaktion der PhO/Li -Quelle I-9Li mit dem Benzophenon hinweist.

2) Der Vierring (I-27) als das kinetische Reaktionsprodukt lagert sich ab ca. -20°C zum Gleichgewichtsgemisch mit dem 6-Ring (ca. 1:1) um.

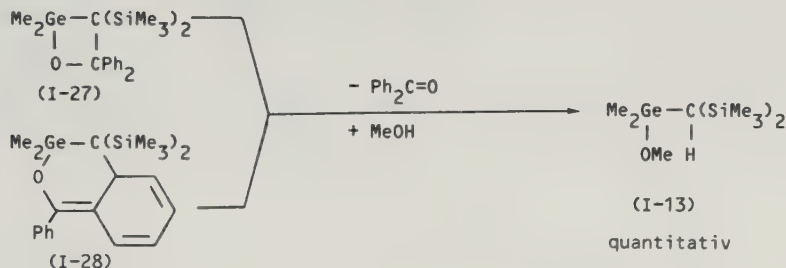
Versuch 39: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von MeOH .

0.076 g (0.17 mmol) des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und drei Tropfen (ca. 0.5 mmol) Methanol, gelöst in 1.0 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen eine Stunde auf 60°C erhitzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich nur zwei Signale bei 10.7 und 37.5 Hz (Flächenverhältnis 3:1), die der Verbindung Bis(trimethylsilyl)methyl-dimethylgermyl-methylether (I-13) zugeordnet werden können.

Charakterisierung der Verbindung (I-13): siehe Vers. 22

Ergebnis:



Versuch 40: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien.

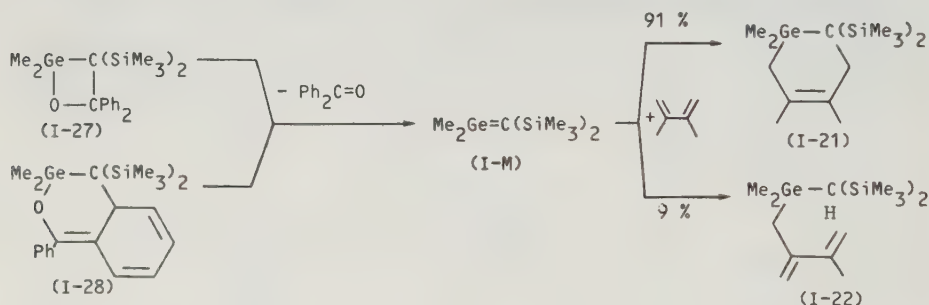
0.030 g (0.07 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 0.1 ml (1.05 mmol, 15-facher Überschuß) 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien, gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60°C 2 Stunden lang thermolysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS, im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich):

chem. Verschiebung		Flächen- verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
10.7	26.6	3:1	83.5 (91)	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s. Vers. 24
13.2	26.6	3:1	8.5 (9)	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s. Vers. 24
15.4	40.8	3:1	8.0	$\{\text{Me}_2\text{GeCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{O}$ 	s. Vers. 49 ^{*)}

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf beide Produkte.

*) Etwa 8%ige Ausbeute entsteht durch Hydrolyse

Ergebnis:



Versuch 41 a und b: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Benzol bzw. Diethylether.

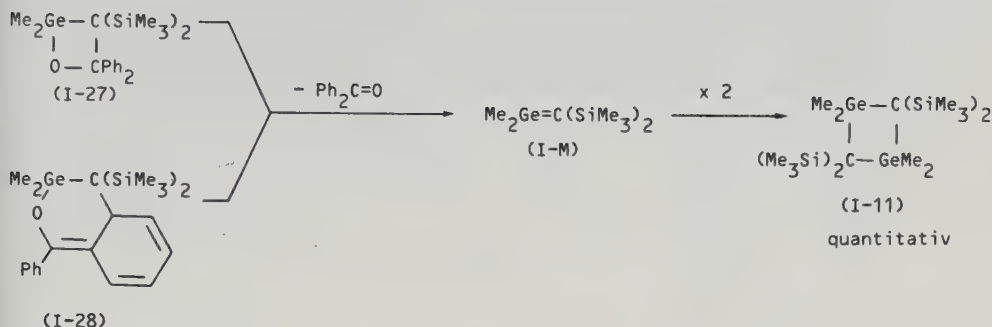
$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wird in 1 ml Benzol bzw. Diethylether in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60°C 180 min. lang thermolysiert.

Vers. Nr.	Edukte (mmol)	Lsm.
41a	0.13	C_6H_6
41b	0.10	Et_2O

Ein ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyselösung zeigt, daß sich in beiden Fällen in quantitativer Ausbeute das Dimere von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Benzophenon gebildet haben.

Charakterisierung der Verbindung: siehe Vers. 10-19

Ergebnis:



Versuche 41c - 41e: Kinetik der Thermolyse des Cycloaddukts

$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ (41c) bzw. MeOH (41d)
bzw. $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (41e).

In abgeschmolzenen NMR-Röhrchen werden jeweils 0.070 g (0.165 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und ein 30-facher Überschuß an Dimethylbutadien bzw. MeOH bzw. $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in jeweils 0.5 ml Benzol bei $+20^\circ\text{C}$ gehalten.

Auswertung: Der zeitliche Verlauf des Zerfalles des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Ausgemessen wurden die Me_3Si -Signalflächen der Ausgangsverbindungen I-27/I-28 bei 11.7 und 22.9 Hz; ebenso verfolgt man das Entstehen der DMB-Fängerprodukte I-21 (Diels-Alder-Produkt) und I-22 (En-Produkt) über die Signale bei 10.9 und 13.1 Hz bzw. des MeOH -Insertionsprodukts I-13 (bei 12.2 Hz) bzw. des $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ -Cycloadditionsprodukts II-4 (bei 14.6 Hz).

Ergebnisse:

- 1) Beim Zerfall des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Anwesenheit eines Fängers (DMB, MeOH , $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$) bilden sich die entsprechenden Fängerprodukte (vgl. Versuche 40, 39 und 66). Das Dimere wird in diesen Fällen nicht beobachtet.

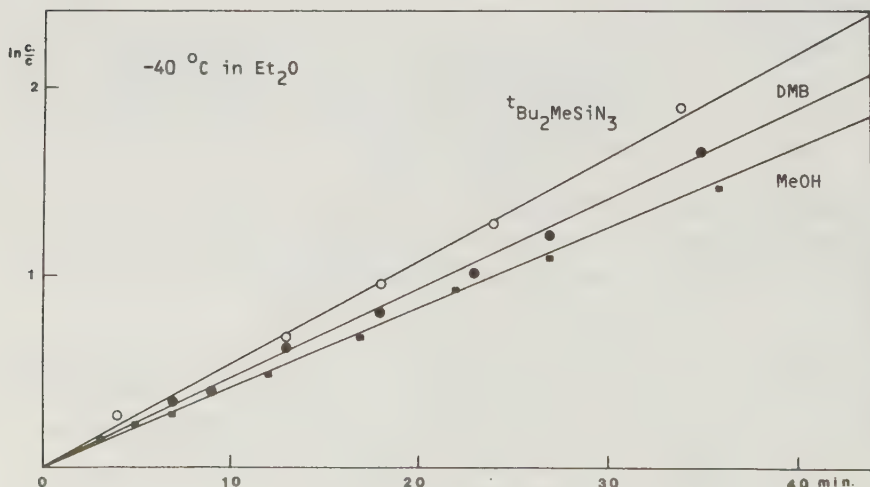
- 2) Der Zerfall der Cycloaddukte I-27/I-28 in Anwesenheit eines Fängers bedingt eine synchrone Abnahme von I-27 und I-28 (siehe dazu das analoge Verhalten ohne Fänger (Vers. 41a, b)).
- 3) Beim Zerfall der Cycloaddukte I-27/I-28 in Anwesenheit eines Fängers bei +20°C werden folgende kinetische Daten einer 1.Ordnung gefunden:

Vers. 41c $k_{\text{DMB}}^{+20^\circ\text{C}} = 7.57 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 15,2 \text{ min}$

Vers. 41d $k_{\text{MeOH}}^{+20^\circ\text{C}} = 6.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 16.8 \text{ min}$

Vers. 41e $k_{t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3}^{+20^\circ\text{C}} = 8.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 13.1 \text{ min}$

Vergleichbare Halbwertszeiten des Zerfalles ohne Fänger beobachtet man erst bei ca. +60°C (Vers. 41a,b).



Dieser Befund und die rel. ähnlichen Halbwertszeiten in Gegenwart verschieden reagierender Fänger belegen, daß auch bei den Benzophenonquellen I-27 und I-28 Germaethen I-M und Benzophenon im Gleichgewicht stehen (vgl. die dazu analogen Verhältnisse bei $\text{Me}_2\text{Ge(X)-ClI(SiMe}_3)_2$ (X = PhO, MeO) der Versuche 61, 61a und 62, 62a).

Versuch 42: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{CPh}_2$.

0.070 g (0.16 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 0.048 g (0.19 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$, gelöst in 1.5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 60 min. lang auf 60°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz, gg. i-TMS, Bz).

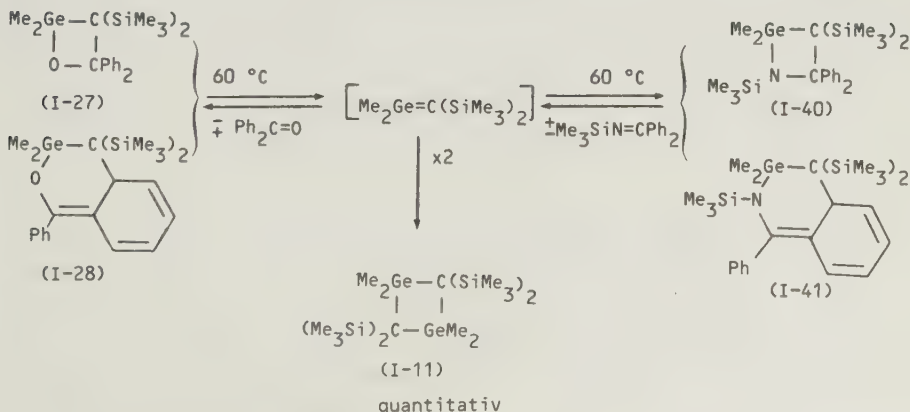
chem.Verschiebung	% Umsatz	Zuordnung
-7.5, 12.2, 17.8, 25.4, 28,3	*	s.u.
22.2, 55.9	*	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2 \end{array}$

* s.u. Ergebnis

Nach weiterer Thermolyse bei $60^\circ\text{C}/120$ min. zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur noch zwei Signale bei 22.2, 55.9 Hz im Flächenverhältnis 3:1 ($(\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)$ -Dimeres).

Ergebnis:

Die Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{CPh}_2$ führt möglicherweise unter Cycloaddition zum $[2+2]$ - bzw. $[2+4]$ - Addukt das bei dieser Temperatur nicht stabil ist.

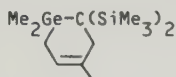
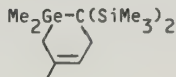


Anm.: Ein analog durchgeführter Versuch mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ (1.5-facher Überschuß) führte zum gleichen Ergebnis: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach 20 min. bei 22.0 und 29.8 Hz neue Signale und bei 22.7, 55.7 Hz die des $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren im Verhältnis 1:5. Es war noch Ausgangsverbindung vorhanden. Bei der zweiten Thermolyse bei $60^\circ\text{C}/60$ min. zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur zwei Signale, die dem $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren zugeordnet werden können. Wegen der Instabilität des Cycloaddukts war die Isolierung nicht möglich.

Versuch 43: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von 2-Methylbuta-1.3-dien

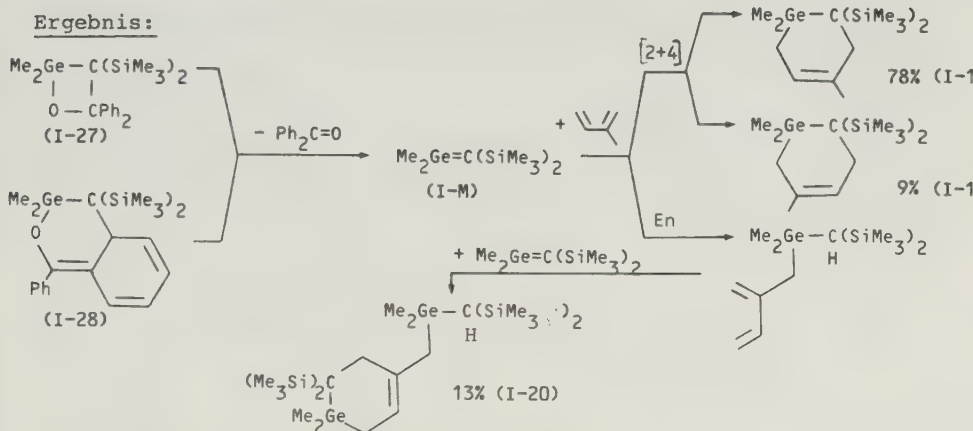
0.058 g (0.13 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 65 μl (0.65 mmol, 5-facher Überschuß) Isopren, gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60°C 2 Stunden lang thermolysiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung in Hz gg. $\text{i}^4\text{-TMS}$, $\text{Me}_3\text{Si-}$ und $\text{Me}_2\text{Ge-}$ Bereich, Bz)

chem. Verschiebung	Flächen- verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
10.0	26.1	3:1	78 	s. Vers. 31
12.2	25.9	3:1	9 	s. Vers. 31
15.4	25.9	3:1	13 (I-20)	s. Vers. 31

Bzgl. Trennung und Charakterisierung vgl. Versuch 31

Ergebnis:



Offensichtlich ist das En-Reaktionsprodukt sehr reaktiv, bezüglich einer (2+4)-Cycloaddition mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. Demgemäß wurde bei den Versuchen 55, 56 und 31 nicht das En-Reaktionsprodukt, sondern nur dessen Folgeprodukt mit dem Gemaethen beobachtet, und zwar nur eines der beiden möglichen (2+4)-Cycloadduktisomeren.

Versuch 44: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Buta-1.3-dien.

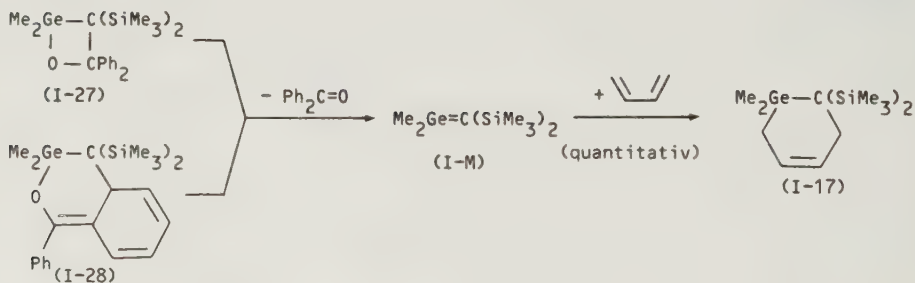
Auf eine Lösung von 0.060 g (0.14 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml Benzol kondensiert man 2.03 mmol (15-facher Überschuß) Buta-1.3-dien. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60°C 2 Stunden lang thermolysiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich Signale bei 8.8 und 24.9 Hz im Flächenverhältnis 3:1, die der Verbindung 1.1-Dimethyl-6.6-bis-(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en zugeordnet werden können (Ausbeute 96%).

Bzgl. der Charakterisierung vgl. Versuch 26

Anm.: Ca. 5 % der Umsetzung führten zu einem Hydrolyseprodukt der Germaethenquelle ($[\text{Me}_2\text{Ge}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{O}$), das beim Abfüllen der Probe entstanden sein könnte (NMR-Signale bei 15,4 und 40,8 Hz (3:1)).

Ergebnis:



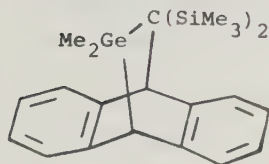
Versuch 45: Thermolyse des Cycloaddukts von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Benzophenon in Gegenwart von Anthracen.

0.834 g (1.88 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}^*$ und 0.390 g (2.18 mmol; Stöchiomet. ; 1:1.2) Anthracen, gelöst in 15 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen Bombenrohr bei 60°C eine Stunde thermolysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Bereich der Me_3Si - und Me_2Ge -Gruppen folgende Signale: -9.2 und 20.7 Hz im Flächenverhältnis 3:1, die 9.10-Dihydro-9.10(11.11-dimethyl-12.12-bis(trimethylsilyl)-11-germaethano)anthracen zugeordnet werden können.

Nach Abziehen des Lsm. und des entstandenen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bleibt eine farblose kristalline Substanz zurück, die laut ^1H -NMR- und Massenspektrum das $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Anthracen-Addukt enthält.

Wegen der Unlöslichkeit des Produkts und des überschüssigen Anthracens wurde es nicht isoliert. Nach Thermolyse bei $130^\circ\text{C}/4$ Stunden bildet sich das $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimere in 60%iger Ausbeute. Thermolyse bei 200°C /über Nacht führt zu 100 %iger Bildung des $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren.

Charakterisierung von 9.10-Dihydro-9.10(11.11-dimethyl-12.12-bis(trimethylsilyl)-11-germaethano)anthracen (I-44):



(I-44)

farblose Kristalle

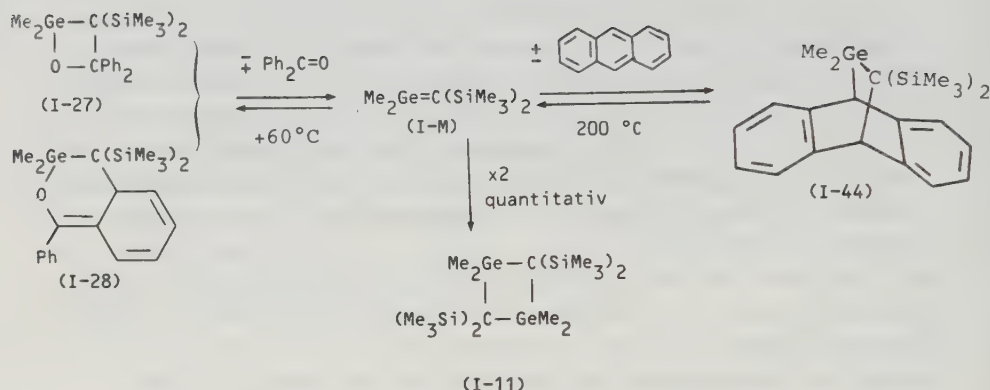
^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, bei Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	-9.2	20.7	340.7	448.6	verd.
CDCl_3	-17.6	22.2	345	450	662-721 (m)
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	CH-Ge	CH-C	Aromat

Das MS zeigt keinen $(\text{M})^+$ -peak sondern $(\text{M-Anthracen})^+$.

Anm.: * Eine [2+4]-Cycloaddition von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ an (überschüssiges) Anthracen konnte nicht beobachtet werden.

Ergebnis:



Versuch 46: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von trans,trans-Hexa-2.4-dien.

0.180 g (0.40 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und der 15-fache Überschuß (0.702 ml, 6 mmol) an trans, trans-Hexa-2.4-dien, gelöst in 1.0 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2 Stunden auf 60°C erhitzt.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich folgende Signale (Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Chem. Verschiebung	Flächenverh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
9.5	23.2	3:1	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	s. Vers. 48
14.2	24.0	3:1	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	s. u.
10.5	-	-	?	

* Die eingeklammerten Prozentangaben beziehen sich auf die ersten beiden Produkte ($\Sigma = 100\%$).

Zur Aufarbeitung werden das Lsm. und überschüssiges Dien bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend werden die Produkte und entstandenes Benzophenon bis ca. 90°C/HV abdestilliert. Ein Teil des Benzophenons konnte bei -78°C auskristallisiert werden.

Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC.

Das Reaktionsdestillat wird in 2 ml Et₂O und 0.5 ml MeOH gelöst und über Nacht gerührt.

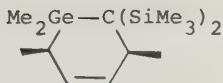
Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigt keine Reaktionen an. Die Trennung des Reaktionsgemisches wird analog Vers. Nr. 29 durchgeführt.

Mobile Phase : MeOH: H₂O = 98:2

Druck : 83 bar

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung zeigt folgende Signalverteilung : siehe nächste Seite.

Charakterisierung von 1.1.2.5-Tetramethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en (I-31):



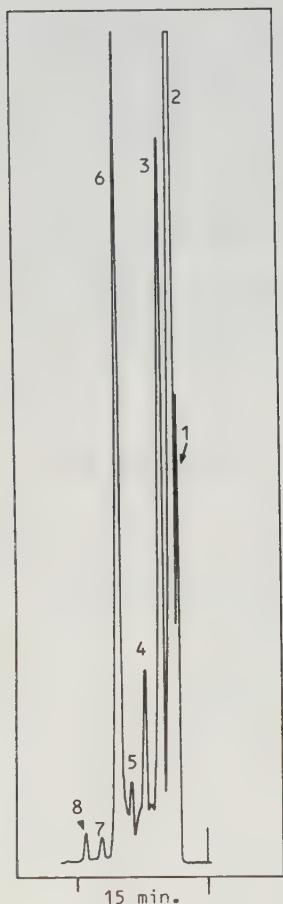
farblose Flüssigkeit

(I-31)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	15.6, 16.8	24.4 (d)	106 (d)	115 (d)	485 (m)
CDCl ₃	7.3, 14.2	20.8, 27.6	102, 109	127, 148	491 (m)
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	Me-C-Ge	C-C-Me	CH=

¹³C-Spektrum: s.Tab. 8



Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS CDCl ₃)
1	Benzol	*
2	Et ₂ O	*
3	Ph ₂ C=O	**
4	?	-11.9, 6.8, 13.7
5	?	25.6, 93.1 (3:1)
6	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.Vers.47
7	?	16.0, 27.1 (3:1)
8	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.

* Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Substanz.

** Nachgewiesen durch Zugabe von Benzophenon.

Anm.: Die Fraktion Nr.6 erweist sich in allen spektroskopischen Daten mit der aus Vers. 47 (Fraktion 5) isolierten Verbindung(I-32) identisch.

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
344	Si ₂ Ge	(M) ⁺	7
329	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	6
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	17
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	31
217	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₂) ₂) ⁺	18
210	Si ₂	(Me ₃ Si) ₂ CCHCHCHCH) ⁺	14
195	Si ₂	(Me ₃ Si(Me ₂ Si)CCHCHCHCH) ⁺	14

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
158	Ge	(Me ₂ GeCHMeCHCH) ⁺	39
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	28
112	Si	(Me ₃ SiCCMe) ⁺	48
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100
59	Si	(Me ₂ SiH) ⁺	39

Metastabiler peak

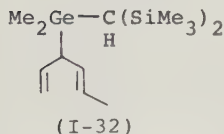
m*ber.	m*gef.	mögl.Zerfall	elim.Neutralteilchen
1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	3
4	4	4	4
5	5	5	5
6	6	6	6
7	7	7	7
8	8	8	8
9	9	9	9
10	10	10	10
11	11	11	11
12	12	12	12
13	13	13	13
14	14	14	14
15	15	15	15
16	16	16	16
17	17	17	17
18	18	18	18
19	19	19	19
20	20	20	20
21	21	21	21
22	22	22	22
23	23	23	23
24	24	24	24
25	25	25	25
26	26	26	26
27	27	27	27
28	28	28	28
29	29	29	29
30	30	30	30
31	31	31	31
32	32	32	32
33	33	33	33
34	34	34	34
35	35	35	35
36	36	36	36
37	37	37	37
38	38	38	38
39	39	39	39
40	40	40	40
41	41	41	41
42	42	42	42
43	43	43	43
44	44	44	44
45	45	45	45
46	46	46	46
47	47	47	47
48	48	48	48
49	49	49	49
50	50	50	50
51	51	51	51
52	52	52	52
53	53	53	53
54	54	54	54
55	55	55	55
56	56	56	56
57	57	57	57
58	58	58	58
59	59	59	59
60	60	60	60
61	61	61	61
62	62	62	62
63	63	63	63
64	64	64	64
65	65	65	65
66	66	66	66
67	67	67	67
68	68	68	68
69	69	69	69
70	70	70	70
71	71	71	71
72	72	72	72
73	73	73	73
74	74	74	74
75	75	75	75
76	76	76	76
77	77	77	77
78	78	78	78
79	79	79	79
80	80	80	80
81	81	81	81
82	82	82	82
83	83	83	83
84	84	84	84
85	85	85	85
86	86	86	86
87	87	87	87
88	88	88	88
89	89	89	89
90	90	90	90
91	91	91	91
92	92	92	92
93	93	93	93
94	94	94	94
95	95	95	95
96	96	96	96
97	97	97	97
98	98	98	98
99	99	99	99
100	100	100	100

232.86	233	(262) ⁺ -15	Me
--------	-----	------------------------	----

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

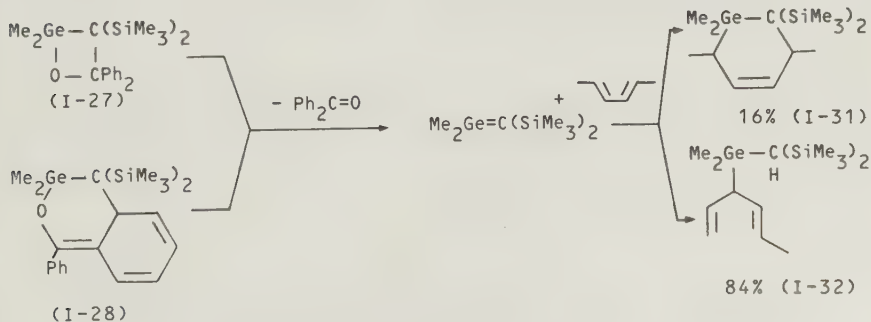
m/z	340	341	342	343	344	345	346	347	348
ber.%	49.4	13.5	71.0	37.7	100	27.2	28.0	6.7	2.1
gef.%	43.5	8.0	74.6	34.3	100	22.1	25.0	6.0	n.b.

Charakterisierung von 4-Ethenyl-5.5.7.7-tetramethyl-6-trimethylsilyl-5.7-germasila-trans-okt-2-en (I-32):



vgl.hierzu Versuch 48

Ergebnis:



Versuch 47: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$
in Gegenwart von cis,trans-Hexa-2.4-dien und Anthracen.

0.316 g (0.72 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 11.37 mmol (1.29 ml, 15-facher Überschuß) cis,trans-2.4-Hexadien sowie 0.549 g (3.09 mmol, 4,3-facher Überschuß) Anthracen gelöst in 5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 3 Stunden auf 130°C erhitzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich, chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Chem.Verschiebung	Flächen-verh.	Ausb. (%)	Zuordnung	Charakt.
9.7 23.4	3:1	(54) *	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.u.
9.7 24.1	3:1	76 (46) *	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.u.
14.2 24.5	3:1	11	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s.u.
15.6 42.5	3:1	9	$\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHGeMe}_2\}_2\text{O}$	s.Vers.49
22.0 55.1	3:1	4	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{GeMe}_2$	s.Vers. 10

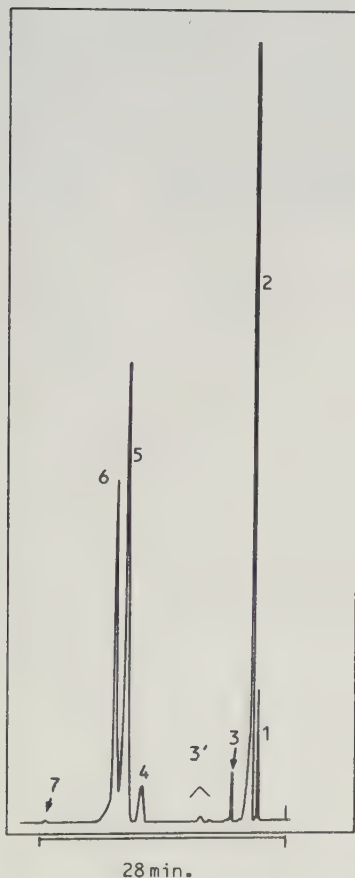
* Die eingeklammerten Prozentangaben beziehen sich nur auf die beiden Hauptprodukte.

Zur Aufarbeitung werden das Lsm. und überschüssiges Dien bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend werden die Produkte und entstandenes Benzophenon sowie Anthracen bei ca. 100°C/HV abdestilliert. Aus dem Destillat fällt das Anthracen und ein Teil des Benzophenons bei -78°C aus. Das vom Ausgefallenen befreite Destillat wird in 2 ml Et_2O und 0.5 ml MeOH und 1 Tropfen H_2O gelöst und über Nacht gerührt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigt keine Änderung. Die Trennung des Reaktionsgemisches wird analog Vers. 29 mittels HPLC unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Mobile Phase: MeOH: H₂O = 95:5

Druck : 90 bar.

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung zeigt folgende Signalverteilung:



Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS CDCl ₃)
1	Bz	*
2	Et ₂ O	*
3	Ph ₂ C=O	**
3'	?	***
4	?	****
5	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.
6	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.
7	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u. und*****

* Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Substanz.

** Nachgewiesen durch Zugabe von Ph₂CO

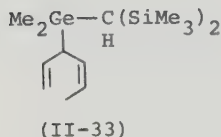
*** Nicht identifiziert

**** Die Fraktion Nr. 4 hat ein signalreiches NMR-Spektrum. Aufgrund der gegen Menge war eine Identifizierung nicht möglich.

***** Erscheint wegen geringer mol. Extinktion nur im UV-Detektor so klein.

Anm.: Ein analog ohne Anthracen durchgeführter Versuch zeigte keine ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbare En-Reaktion bzw. (2+4)-Cycloaddition des Germaethens mit cis,trans-Hexa-2.4-dien.

Charakterisierung von 4-Ethenyl-5.5.7.7-tetramethyl-6-trimethylsilyl-5.7-germasila-cis-okt-2-en (I-33):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 60°C/HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	10.5	24.9	142 (m)	529 (m)	-58.5
CDCl ₃	7.3	20.0	151 (m)	501 (m)	-57.5
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	CH ₃	=CH(CH ₂)	H

¹³C-NMR-Spektrum: s.Tab. 9 und Abb. 1.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ (vw)

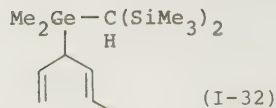
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
344	GeSi ₂	(M) ⁺	2
329	GeSi ₂	(M-Me) ⁺	7
262	GeSi ₂	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	100
247	GeSi ₂	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	7
174	GeSi	(MeGeCSiMe ₃) ⁺	8
129	Si	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	53
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	8
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	42

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	340	341	342	343	344	345	346	347	348
ber. %	49.4	13.5	71.0	37.7	100	27.2	28.1	6.7	2.1
gef. %	47.8	11.5	70.8	36.5	100	25.2	29.5	5.0	2.0

Charakterisierung von 4-Ethenyl-5.5.7.7-tetramethyl-6-trimethylsilyl-5.7-germasila-trans-okt-2-en (I-32):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 60°C/HV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	10.5	23.7	121(m)	550(m)	-58.5
CDCl_3	8.0	20.7	150.1, 155.5(m)	521(m)	-54.1
Zuordnung: Me_3Si Me_2Ge CH_3 $=\text{CH}(\text{CH}_2)$ H					

^{13}C -NMR-Spektrum: s.Tab. 9 und Abb. 1.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1625 (vw), 1685 (w) cm^{-1}

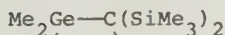
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
344	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	2
329	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	4
284	Si_2Ge	$(\text{M}-4\text{Me})^+$	30
262	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	100
247	Si_2Ge	$(\text{MeGeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	8
129	Si_2	$(\text{Me}_2\text{SiCSiMe}_2)^+$	89
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	20
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	52

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	340	341	342	343	344	345	346	347	348
ber. %	49.4	13.5	71.0	37.7	100	27.2	28.1	6.7	2.1
gef. %	54.0	17.0	76.0	40.0	100	17.0	19.0	6.0	2.0

Charakterisierung von 1.1.2.5-Tetramethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-germacyclohex-3-en (I-39):



farblose Flüssigkeit



(I-39)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, bei RT)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Bz	13.7(d)	21.5(d)
Zuordnung: Me_3Si Me_2Ge *		

*) Die fehlenden C-H-Signale sind wegen ihrer Multiplettnatur nicht sicher zu bestimmen.

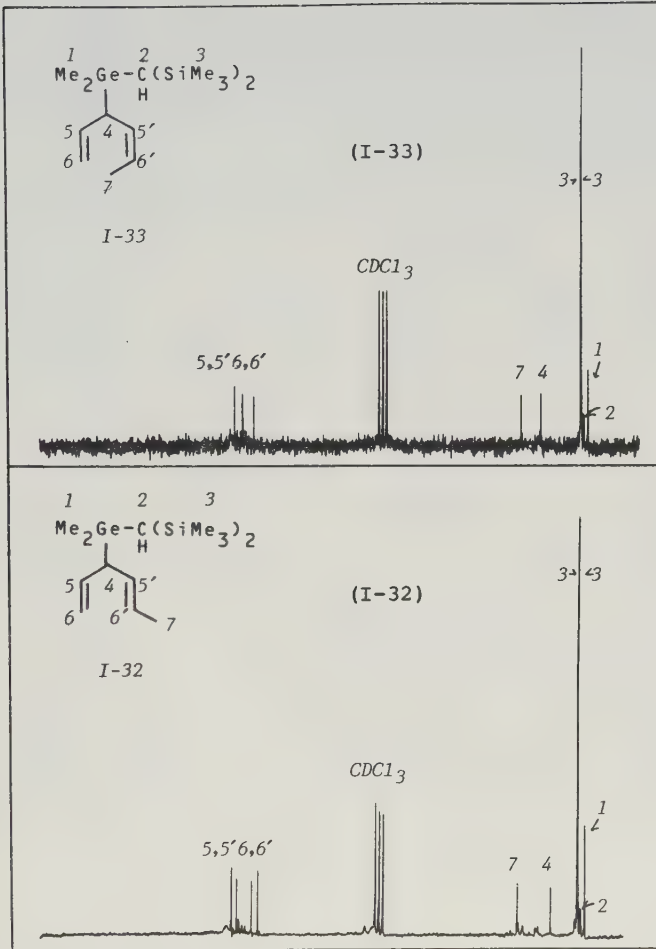
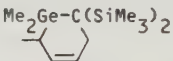
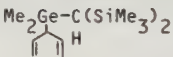


Abb. 1: ^{13}C -NMR-Spektren der isomeren En-Reaktionsprodukte I-33 und I-32

Versuch 48: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$
in Gegenwart von trans-Penta-1.3-dien.

0.190 g (0.43 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 0.226 ml (0.115 g, 1.69 mmol; 4facher Überschuß) trans-1.3-Pentadien, gelöst in 1.5 ml Bz werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60°C 2 Stunden lang thermolysiert.

Laut ^1H -NMR-Spektrum haben sich folgende Produkte gebildet (Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich, chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

chem.Verschiebung	Flächen- verh.	Ausb. Zuordnung (%)		Charakt.
16.4, 17.9, 23.0, 31.5 (3:3:1:1)		94		s.u.
13.4 37.1	3:1	6		s.Vers. 49

Zur Aufarbeitung werden das Lsm. und überschüssiges Dien bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend werden die Produkte und entstandenes Benzophenon bis ca. 70°C/HV abdestilliert.

Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC.

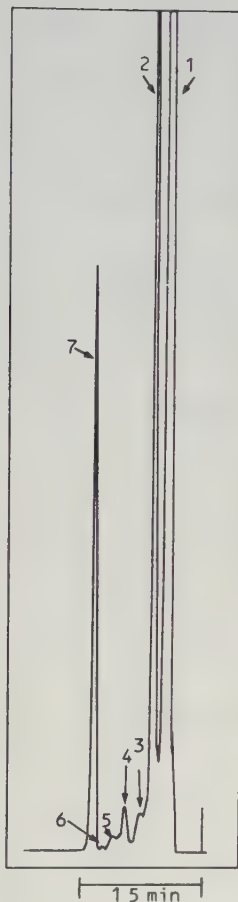
120 mg des Reaktionsdestillats werden in 1 ml Et_2O und 0.5 ml MeOH gelöst und über Nacht stehen gelassen. Ein in Benzol gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt keine Änderung (Das Reaktionsgemisch reagiert nicht mit Methanol).

Die Trennung des Reaktionsgemisches wird analog Vers.Nr. 29 durchgeführt:

Mobile Phase: MeOH

Druck : 83 bar

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung zeigt folgende Signalverteilung:



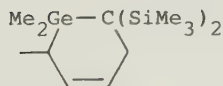
Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ¹ H-NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS CDCl ₃)
1	Et ₂ O	*
2	Ph ₂ C=O	**
3	?	-
4a	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.
4b	?	4.2, 7.3, 25.0
5	?	-
6	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.
7	<chem>Me2Ge-C(SiMe3)2</chem> 	s.u.

* Nachgewiesen durch Zugabe von Et₂O.

** Nachgewiesen durch Zugabe von Ph₂C=O.

Die HPLC-Fraktion Nr. 5 besteht aus zwei Verbindungen. Infolge der geringen Menge war eine Trennung dieses Gemischs nicht möglich

Charakterisierung von 1.1.2-Trimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-
-1-germacyclohex-3-en (I-29):



(I-29)

farblose Kristalle

Sbp.: 60°C/HV

Analysen: $C_{14}H_{32}Si_2Ge$

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	51.08	9.80	329.17
gef.	52.71	9.93	330 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Bz	16.4, 17.6	25.19, 97.5	100.1, 107.4	232 (m)	517 (m)	
$CDCl_3$	9.3, 13.9	28.1, 32.0	107.9, 117.4	249 (m)	512 (m)	118 (m)
Zuordnung:	(Me_3Si)	Me_2Ge	Me	CH_2	CH=	CH

^{13}C -NMR-Spektrum: s.Tab. 8

IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (w)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
330	Si_2Ge	$(M)^+$	14
315	Si_2Ge	$(M-Me)^+$	15
262	Si_2Ge	$(Me_2GeC(SiMe_3)_2)^+$	41
247	Si_2Ge	$(MeGeC(SiMe_3)_2)^+$	63
211	Si_2	$((Me_3Si)_2CCH_2CHCHCH)^+$	50
196	Si_2	$((Me_3Si)(Me_2Si)CCH_2CHCHCH)^+$	41
181	Si_2	$(Me_2Si)_2CCH_2CHCHCH)^+$	64
172	Si_2	$((Me_3Si)_2CCH_2)^+$	20
123	Si	$(Me_2SiCCH_2CHCHCH_2)^+$	51
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	50
97	Si	$(Me_2SiCCH_2CH)^+$	46
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100
59	Si	$(Me_2SiH)^+$	40

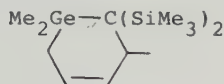
metastabiler Peak:

m*ber.	m*gef.	mögl.Zerfall	elim.Neutralteilchen
232.86	233.0	$262^+ - 15$ 247^+	Me

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	326	327	328	329	330	331	332	333
ber. %	49.6	13.0	71.2	37.0	100	26.2	27.9	6.4
gef. %	50.4	13.0	71.3	36.4	100	25.7	26.7	5.3

Charakterisierung von 1.1.5-Trimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-
1-germacyclohex-3-en (I-30):



(I-30)

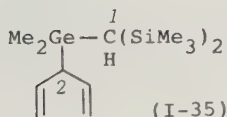
¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
CDCl ₃	12.2, 13.7	29.1

Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	CH ₂	Me
------------	--------------------	--------------------	-----------------	----

Wegen der geringen Menge wurde auf weitere spektroskopische Untersuchungen verzichtet.

Charakterisierung von 3-Ethenyl-4.4.6.6-Tetramethyl-5-trimethyl-
silyl-4.6-germasila-hept-1-en (I-35):



(I-35)

farblose Flüssigkeit
Kp. : 60 °C /HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Bz	10.1	37.1	195 (m)	-42.3
CDCl ₃	6.4	29.3	193 (m)	-42.4
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	C ₂ -H	C ₁ -H

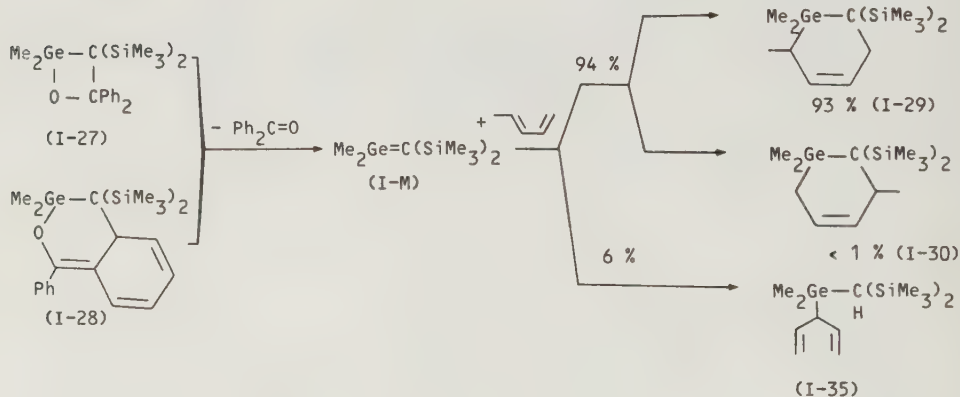
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
330	GeSi ₂	(M) ⁺	1
315	GeSi ₂	(M-Me) ⁺	4
262	GeSi ₂	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	100
247	GeSi ₂	(262-Me) ⁺	4
232	GeSi ₂	(262-2Me) ⁺	6
129	Si ₂	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺	70
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	25
79	Si	(Me ₃ Si) ⁺	78

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	326	327	328	329	330	331	332	333	334
ber. %	49.6	13.0	71.2	37.0	100	26.2	27.9	6.4	2.0
gef. %	49.9	14.0	71.0	36.8	100	25.4	28.0	7.8	2.0

Ergebnis:



Laut HPLC-Chromatogramm beträgt das Verhältnis der Isomeren etwa 100(I-29):1(I-30).

Versuch 49: Thermolyse des Cycloaddukts $(\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$ in Gegenwart von cis-Penta-1.2-dien und Anthracen.

0.500 g (1.13 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 1.9 ml (9 mmol, 17 mmol; 15-facher Überschuß) cis-Penta-1.3-dien und 0.370 g (2.08 mmol; Stöchiom.; 1:1.8) Anthracen in 20 ml Benzol gelöst, werden in einem abgeschmolzenen Röhrchen bei 130°C 4 Stunden gehalten.

Laut ^1H -NMR-Spektrum haben sich viele Verbindungen (die z.T. breite Signale liefern) gebildet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen cis-1.3-Pentadiens bei RT/ÖV bleibt ein schwach gelber Rückstand übrig. Man destilliert bei 65°C/HV die Produkte zusammen mit Benzophenon und Anthracen ab.

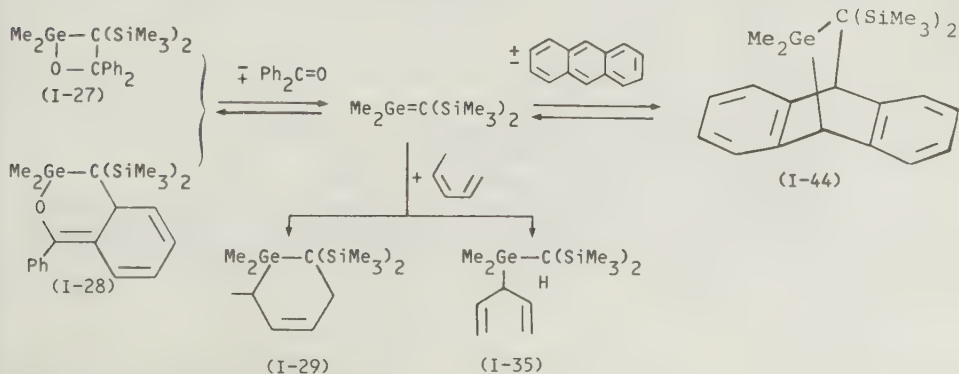
Die Trennung des Reaktionsgemisches wird analog Vers.Nr.24 (S.105) mit HPLC (mobile Phase 98%MeOH 2%H₂O ; Druck: 83 bar) durchgeführt.

Das bei 220 nm gemessene UV-Chromatogramm der Probelösung zeigt folgende Signalverteilung: siehe nächste Seite.

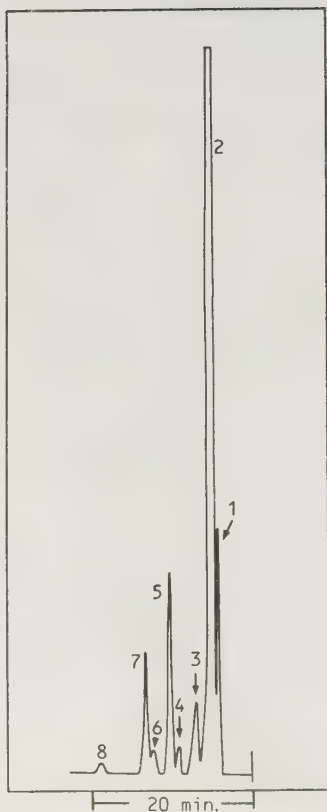
Ergebnis:

Die Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Anthracen}$ in Gegenwart von cis-Penta-1.3-dien lehrt, daß das cis-Isomere im Gegensatz zum trans-Isomeren kaum reagiert. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches konnte nicht vollständig geklärt werden.

Das HPLC-Diagramm zeigt, daß sich wesentlich mehr En-Produkt und weniger (2+4) -Cycloaddukt als im Falle des trans-Isomeren (vgl.Vers. 48) gebildet hat.



- Anm.: 1) Die HPLC-Fractionen 6 und 8 erweisen sich in allen spektroskopischen Daten (^1H -NMR-Spektren, Massenspektren, HPLC-Diagramm) mit den aus Versuch 48 durch die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit trans-Penta-1.3-dien isolierten Verbindungen (I-29) und (I-35) identisch.
- 2) Die Verbindung (I-45) ist möglicherweise durch Hydrolyse der Germaethenquelle (I-27) und (I-28) beim Abfüllen der Probe entstanden (^1H -NMR-Signale bei 15.5 und 41.2 Hz).
- 3) Die Ausbeutenbestimmung ist über ^1H -NMR-Spektren nicht möglich, weil sich die Signale der einzelnen Verbindungen überlagern.



Fraktion	Zuordnung	Charakterisierung ^1H -NMR-spektroskopisch (in Hz gg. i-TMS CDCl_3)
1	Bz	*
2	Et_2O	*
3	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	**
4	$\{\text{Me}_2\text{GeCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{O}$	
5	?	10.5 37.9 (3:1)
6	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s. Vers. 48
7a	?	4.2 20.3 (3:1)
7b	?	6.1 19.5 (3:1)
8	$\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	s. Vers. 48

* Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Substanz

** Nachgewiesen durch Zugabe von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Die Fraktionen Nr. 5 und 7 enthalten möglicherweise noch weitere Verbindungen. Ihre Trennung und Identifizierung wurde wegen der geringen Mengen nicht durchgeführt.

Versuch 50-56: Zusammenfassung der Konkurrenzversuche mit
 $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ als Germaethenquelle.

Durchführung: Die Versuche werden in abgeschmolzenen NMR-
Röhrchen unter folgende Bedingungen durchge-
führt:

- 1) Thermolysetemperatur: $60 \pm 1^\circ\text{C}$
- 2) Thermolysedauer : 120 min
- 3) Konzentration an
 $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$: 0.113 mol/l
- 4) Lösungsmittel : 1 ml Benzol
- 5) Stöchiometrie :
Germaethen : Fänger A: Fänger B: 1:15:15
(Im Falle von Vers.51, 1:10:20)

Auswertung: Die Fängerpaare wurden so ausgewählt, daß die Aus-
beuteverhältnisse an (2+4)-Cycloadditions- bzw. En-Reaktions-
produkten ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmbar sind, d.h. daß sich
die Protonenresonanzsignale im Me_3Si - bzw. Me_2Ge -Bereich nicht
überlagern.

Das unterschiedliche stöchiometrische Verhältnis der Fängerpaare
im Falle von Versuch 51 wurde bei der Berechnung der relativen
Reaktivitäten rechnerisch berücksichtigt (doppelte Ausbeute der
trans-Hexa-1.3-dien-Produkte).

Vers.Nr.	Fänger		% Anteil				Charakterisierung des Produkts.
			6-Ring		En-Produkt		
	A (Überschuß)	B (Überschuß)	A	B	A	B	
50	 (10)	 (20)	75.8 (I-18) 9.6 (I-19)	7.2 (I-29) 0 (I-30)	7.4 (I-20)	0 (I-35)	Verb. (I-17) s.Vers.27 (I-18) (I-19) } (I-20) } s.Vers. 31
51	 (15)	 (15)	52.8 (I-18) 5.6 (I-19)	32.8 (I-21)	7.8 (I-22)	3.0 (I-22)	(I-21) } (I-22) } s.Vers.24
52	 (15)	 (15)	12.7 (I-29) 0 (I-30)	80.0 (I-21)	1 (I-35)	7.3 (I-22)	(I-23) } (I-24) } s.Vers. 33
53	 (15)	 (15)	46.8 (I-17)	48.7 (I-29) 0 (I-30)	-	4.5 (I-35)	(I-25) s.Vers.32
54	 (15)	 (15)	-	8.1 (I-31)	7.9 (I-25)	84.0 (I-32)	(I-29) } (I-30) } s.Vers.48
55	 (15)	 (15)	-	-	71.2 (I-23) 18.8 (I-24)	10.0 (I-25)	(I-31) } (I-32) } s.Vers.46 47
56	 (15)	 (15)	-	46.7 (I-29) 0 (I-30)	47.9 (I-23) 0 (I-24)	5.4 (I-35)	

Ergebnis:

Das thermisch aus dem Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ freigesetzte Germaethen weist bei der Reaktion mit unterschiedlich substituierten Dienen bzw. Enen eine hohe Selektivität auf.

Zur Festlegung der relativen Reaktivität der Ene hinsichtlich der (2+4)-Cycloaddition bzw. En-Reaktion wurde der Experiment

aus obiger Tabelle im Falle symmetrisch substituierter Butadiene (z.B.   ) halbiert, da es statistisch zwei gleichwertige Übergangszustände gibt, die zum selben (2+4)-Cycloaddukt bzw. En-Reaktionsprodukt führen. Auf diese Weise ergeben sich folgende Reaktivitäten:

(2+4)- Cycloaddition : $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Dien}$

Dien							
rel. Reaktivität	<< 0.1	1	1.1	1.2	6.3	11.3	>> 11.3

En-Reaktion : $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{En}$

En						
rel. Reaktivität	1	1.2	3.6	4.4	6.9	19

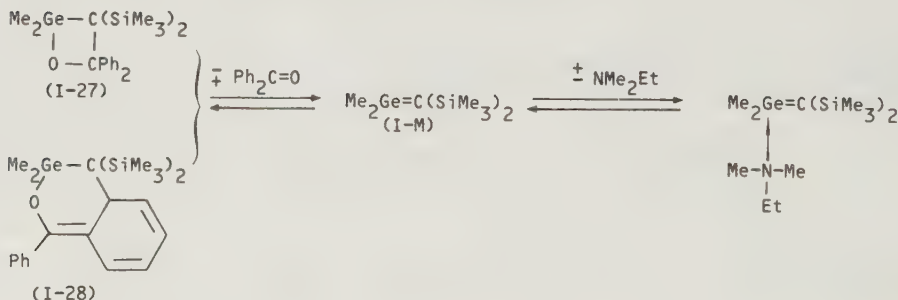
Versuch 57: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$
in Gegenwart von Dimethylethylamin bei Raumtemperatur

0.045 g (0.1 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und 0.2 ml Me_2EtN werden in 1 ml Benzol in einem abgeschmolzenen NMR-Rohrgelöst. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach 3 Tagen neben der Ausgangsverbindung zwei neue Signale bei 17,3 und 53,7 Hz im Flächenverhältnis 3:1 (63 %), daneben Signale bei 12,5 und 40,8 Hz ($\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{CO}$ -6-Ring) und bei 18,8 und 53,7 Hz ($\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{CO}$ -4-Ring).

Anschließend wird das Gemisch bei 60 °C 2 Stunden thermolysiert. Nun zeigt das ^1H -NMR-Spektrum im Bereich der Me_3Si - und Me_2Ge -Gruppen nur 3 Signale: 12,0 Hz (unbekannt, 5 %), 17,3 und 53,7 Hz (95 %) im Verhältnis 3:1, $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeres (I-11)*).

Ergebnis:

Es wurde kein stabiles Donoraddukt gemäß



erhalten (vgl. hierzu Ver. 59).

* In reinem Benzol hat das Dimere die chem. Verschiebungen 22.5 und 55.3 Hz

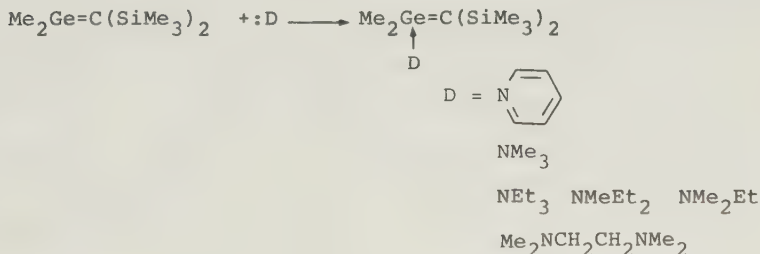
Versuch 58: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi
und Thermolyse der lithiierten Verbindung in
Gegenwart von Pyridin.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.790 g (1.82 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 40 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge (1.82 mmol) n-BuLi in 5 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur eine Viertelstunde. Anschließend wird eine Lösung von 0.286 g (7.42 mmol; 4 facher Überschuß) Pyridin in 10 ml Et_2O langsam zugetropft. Es wird eine sofortige Farbänderung nach orange gelb beobachtet. Man beläßt noch eine Stunde bei -20°C . Ein nach dem Auftauen gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur zwei Signale bei 19.9, 62.5 Hz, im Flächenverhältnis 3:1, die dem $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren zugeordnet werden können.

Ergebnis:

Pyridin reagiert mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ möglicherweise bei hohen Temperaturen

Anm.: 1) Auch bei analog durchgeführten Versuchen mit den Aminen Me_3N , Me_2EtN , MeEt_2N , Et_3N und dem Diamin $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ werden keine "stabilen" Donoraddukte gefunden (vgl. hierzu Vers.57).

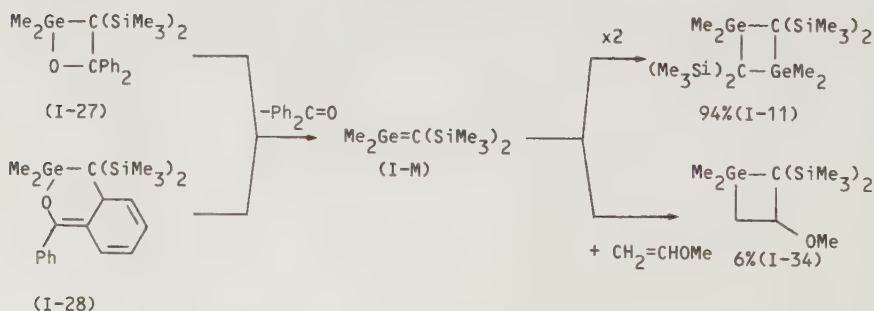


Versuch 59: Thermolyse des Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Gegenwart von Methylvinylether.

Zu einer auf -198°C gekühlten Lösung von 0.388 g (0.88 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, gelöst in 10 ml Benzol, werden 13.3 mmol (15 facher Überschuß) $\text{MeOCH}=\text{CH}_2$ kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen Bombenrohr bei 60°C 2 Stunden lang thermolysiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Signale des $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren bei 22.0 sowie 55.1 Hz und daneben kleine Signale bei 12.9, 15.4, 40.5, 41.5 Hz mit dem Flächenverhältnis 3:3:1:1, die dem (2+2)-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{MeOHC}=\text{CH}_2$ zugeordnet werden können (Ausbeute 6 %). Zur Aufarbeitung wird das Lsm. und überschüssiger Methylvinylether bei RT/ÖV abgezogen. Anschließend werden die Produkte ((2+2)-Cycloaddukt und entstandenes Benzophenon) bei 60°C HV abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Me_2Ge und Me_3Si -Bereich die 4-Signale des (2+2)-Cycloaddukts. Wegen der geringen Ausbeute an (2+2)-Cycloaddukt und Benzophenon wurde auf eine weitere Aufarbeitung des Destillats verzichtet (Charakterisierung des Cycloaddukts: vgl. Versuch 60).

Ergebnis: Die Umsetzung gemäß



führt selbst bei großem Überschuß an Methylvinylether (15 fach) zu einer kleinen Ausbeute an (2+2)-Cycloaddukt.

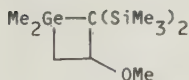
Versuch 60: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Methylvinylether.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 3.16 g (7.28 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Diethylether werden unter Rühren zunächst 7.28 mmol n-BuLi in 10 ml Et_2O getropft. Man rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde. Daraufhin kondensiert man 220 mmol (30 facher Überschuß) $\text{MeOCH}=\text{CH}_2$ auf das Reaktionsgemisch. Nun läßt man unter Rühren auf $+10^\circ\text{C}$ kommen. Bei dieser Temperatur wird 4 Stunden lang thermolysiert. Man zieht die Reaktionslösung ab und nimmt ein ^1H -NMR-Spektrum im Benzol auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt die Signale des $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimeren bei 22.0 und 55.1 Hz als Hauptprodukt (I-11) und daneben kleine Signale bei 12.5, 15.4, 40.5, 41.0 Hz mit dem Flächenverhältnis 3:3:1:1, die dem (2+2)-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OME}$ zugeordnet werden können.

Ausbeute: 0.15g (0.51 mmol 7 % d. Th. Umsatz : 13 % ^1H -NMR-spektroskopisch). Das Produkt wurde bei $45^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abdestilliert. Wegen der geringen Ausbeute an (2+2)-Cycloaddukt. wurde auf eine weitere Aufarbeitung des Destillats verzichtet. Die Verbindung (I-34) wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch charakterisiert.

Charakterisierung von 1.1-Dimethyl-2.2-bis(trimethylsilyl)-3-methoxy-1-germacyclobutan (I-34):



(I-34)

farblose Flüssigkeit
Kp.: $65^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

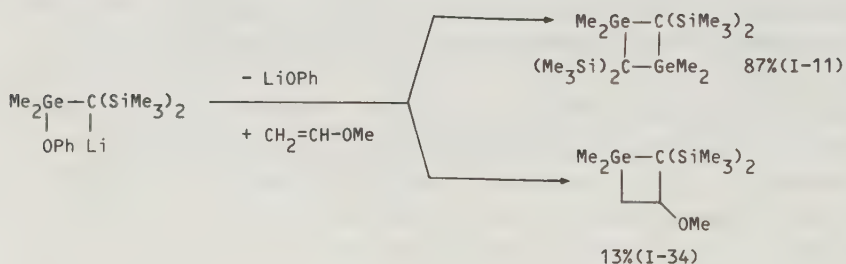
^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	12.9, 15.4	33.7, 40.5	153.1, 160.9	266	353 (t)
CDCl_3	12.5, 13.1	30.8, 42.4	146.3, 152.0	301	-
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	CH_2	MeO	CH

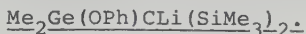
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
320	Si ₂ Ge	(M) ⁺	0,1
305	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	5
289	Si ₂ Ge	(M-OMe) ⁺	3
263	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	45
247	Si ₂ Ge	(MeGeCH(SiMe ₃) ₂) ⁺	2
174	SiGe	(MeGeCSiMe ₃) ⁺	11
129	Si ₂	(Me ₂ CHSiMe ₂) ⁺	32
119	Ge ₂	(Me ₃ Ge) ₂ ⁺	6
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	2
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Ergebnis:



Versuch 61: Kinetik des Zerfalles der Verbindung



Es werden jeweils 0.10 g (0.2 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O gelöst und bei -78°C mit der äquimolaren Menge $n\text{-BuLi}$ metalliert. Anschließend bringt man den Ansatz auf $+10^\circ\text{C}$. Nach der festgesetzten Zeit (Abstand der Messungen 15 min.) wird die Zerfallsreaktion durch Zugabe von 0.5 ml Methanol gestoppt.

Die quantitative Auswertung erfolgt ^1H -NMR-spektroskopisch.

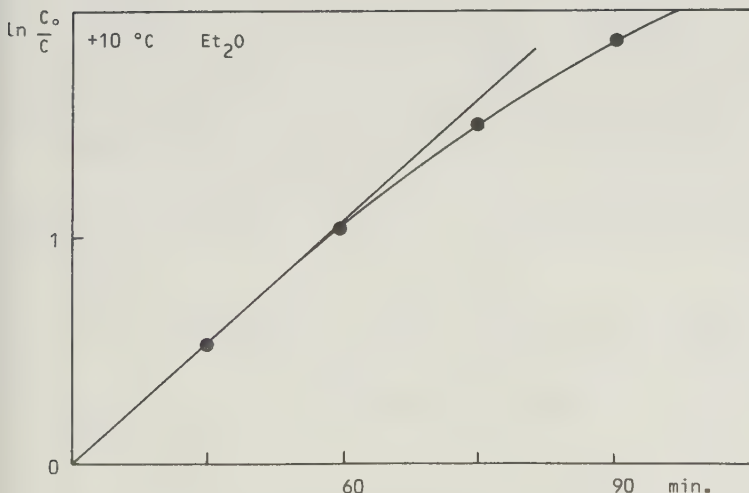
Auswertung: Zur Ausbeutebestimmung werden die Signale bei 10.7 Hz ($\text{Me}_2\text{GeOMeCH}(\text{SiMe}_3)_2$) sowie bei 19.7 Hz ($\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2$) herangezogen.

Ergebnis:

Aus der Rechnung ergeben sich folgende Werte:

$$k_1(+10^\circ\text{C}) = 3.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 29.1 \text{ min.}$$



Kinetik des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether bei $+10^\circ\text{C}$.

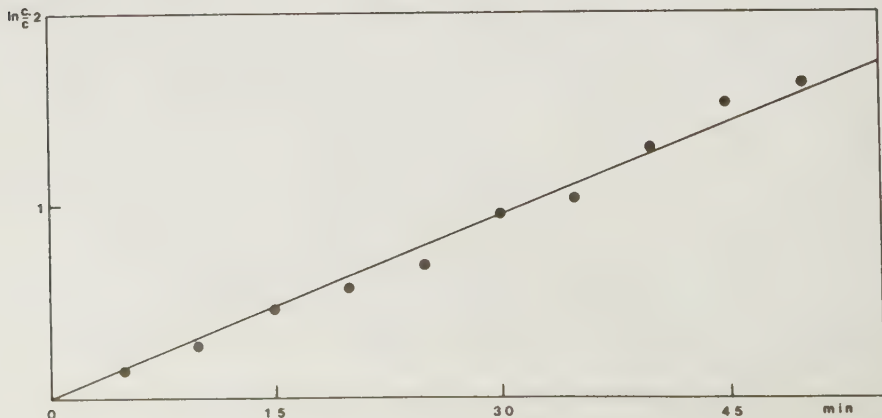
Versuch 61 a: Kinetik des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Oph})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien bei -40°C .

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.350 g (0.81 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Oph})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 5 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde. Man läßt unter Rühren auf 0°C kommen und zieht bei 0°C im HV das Lösungsmittel und entstandenes BuBr ab. Man erhält farblose Kristalle.

Sofort danach kühlt man auf -78°C und löst die Kristalle in 5 ml kaltem Et_2O . 1 ml dieser Lösung (0.16 mmol) wird bei -78°C in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Nachdem 0.3 ml (2.65 mmol, 15-facher Überschuß) DMB zugegeben wurden, wird das NMR-Röhrchen abgeschmolzen.

Auswertung: Bei -40°C wird nun der zeitliche Verlauf des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Oph})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt; ausgemessen werden dazu die Me_3Si -Signalflächen des Edukts (I-9Li) bei 9.2 Hz, sowie die des Diels-Alder-Produkts (I-21) bei 6.5 Hz. Das - wie üblich - in ca. 9%iger Ausbeute entstehende En-Produkt (I-22) ist für die kinetische Auswertung wegen der engen Signallage weniger geeignet.

Ergebnis: Der Zerfall von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Oph})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von DMB bei -40°C erfolgt nach 1. Ordnung mit folgenden Werten:
 $k_{\text{DMB}}^{-40^\circ\text{C}} = 5.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 21,6 \text{ min}$, d.h. etwa genau so schnell wie bei $+10^\circ\text{C}$ ohne Fänger, ein Befund, der auf die Wirksamkeit des Gleichgewichtes $\text{I-9 Li} \rightleftharpoons \text{I-M} + \text{PhOLi}$ hinweist (vgl. dazu auch die von der 1. Ordnung abweichende Reaktionsordnung aus Vers. 61).

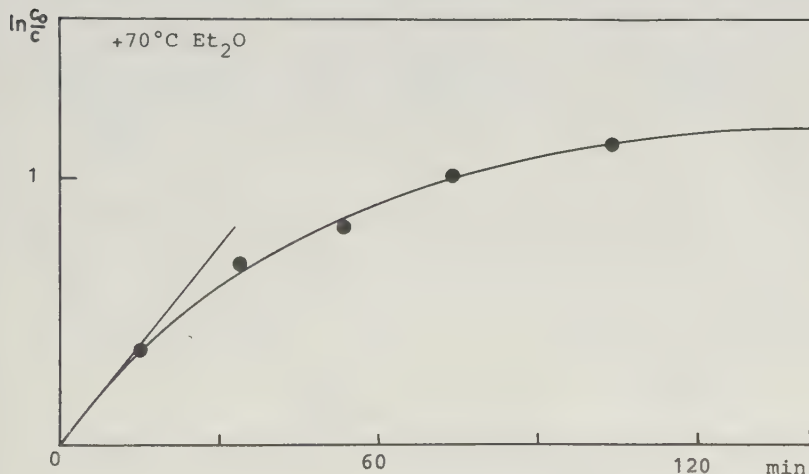


Versuch 62: Kinetik des Zerfalls der Verbindung
 $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 70°C .

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.341 g (0.91 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 5 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde. Man läßt unter Rühren auf RT kommen, und zieht bei RT/ÖV das Lsm. und entstandenes n-BuBr ab. Man erhält farblose Kristalle. Anschließend werden diese in 15 ml Et_2O gelöst und 1 ml der Lösung in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. Der zeitliche Verlauf des Zerfalls von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (Thermolysetemperatur 70°C) wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Auswertung: Die quantitative Auswertung des Umsetzungsvorganges erfolgt anhand der Signale bei -1.2 Hz $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie bei 19.7 Hz $(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.

Ergebnis:



Kinetik des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether bei 70°C .

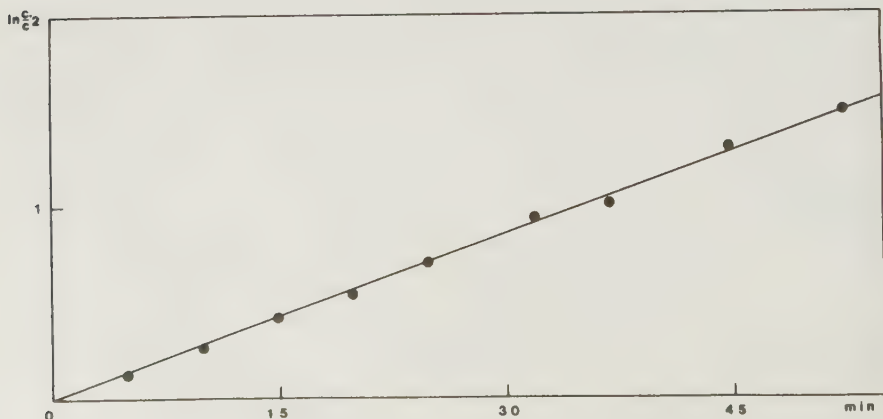
Anm.: Bei der verschärften 2. Thermolyse ($100^\circ\text{C}/1$ Std.) bildet sich aus $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ quantitativ das Dimere (I-11).

Versuch 62 a: Kinetik des Zerfalles von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien bei $+35^\circ\text{C}$.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.210 g (0.57 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 5 ml Et_2O und rührt bei dieser Temperatur noch eine Viertelstunde. Man läßt unter Rühren auf RT kommen und zieht bei RT/HV das Lsm. und entstandenes n-BuBr ab. Man erhält farblose Kristalle. Anschließend werden diese in 5 ml Et_2O gelöst und 1 ml dieser Lösung (0,11 mmol I-8Li) zusammen mit 0.3 ml (2.62 mmol, 23-facher Überschuß) DMB in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung bei $+35^\circ\text{C}$ wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt durch quantitative Auswertung der Me_3Si -Signalflächen bei -1.0 Hz (Edukt, I-8Li) bzw. bei 7.3 Hz (Diels-Alder Addukt, I-21) und 9.3 Hz (En-Produkt, I-22). Das Verhältnis Diels-Alder-Produkt/En-Produkt beträgt auch hier 11:1.

Ergebnis: In Anwesenheit von DMB zerfällt $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $+35^\circ\text{C}$ nach 1. Ordnung mit folgenden Daten:

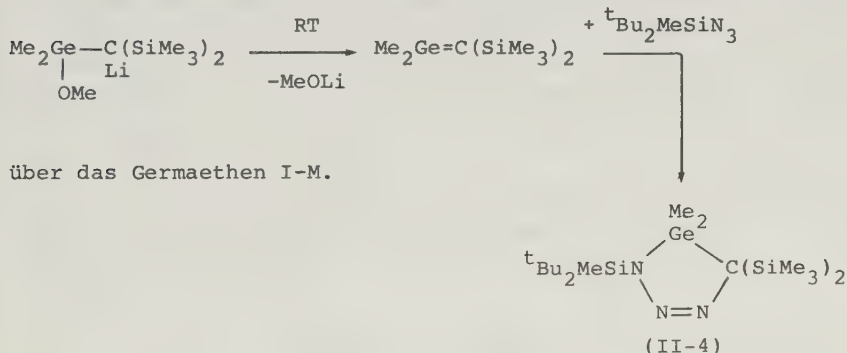
$k_{\text{DMB}}^{+35^\circ\text{C}} = 5.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 22.3 \text{ min}$, d.h. etwa ebenso rasch wie ohne Fänger bei $+70^\circ\text{C}$. Demnach liegt auch hier wie bei I-9 Li (vgl. Vers. 61, 61a) ein Gleichgewicht $\text{I-8 Li} \rightleftharpoons \text{I-M} + \text{MeOLi}$ vor.



Versuch 62b: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$

Zu einer Lösung von 0.087 g (0.23 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 2 ml Et_2O werden 0.2 mmol PhLi in 3 ml Et_2O bei -78°C getropft. Nach etwa 20 min werden bei -78°C 0.069 g (0.3 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 3 ml Et_2O zu der blaßgelben Lösung getropft. Bei -78°C ist keine Reaktion erkennbar. Nach etwa 10 min wird auf etwa -15°C aufgetaut. Es wird eine merkliche Intensivierung der Gelbfärbung beobachtet. Ein sofort aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur die Signale von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.6 Hz, 42.1 Hz) und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (17.7 Hz). Nach 10 min RT bildet sich unter Abspaltung eines farblosen Niederschlags (LiOMe) die Verbindung (II-4) (10.2, 14.8, 52.2 Hz; Flächenverhältnis 6:1:2). Nach 40 min. RT hat sich die lithiierte Verbindung etwa zur Hälfte umgesetzt; nach 3 1/2 Stunden ist fast alles umgesetzt.

Ergebnis: Die Umsetzung verläuft gemäß



Eine kinetische Auswertung des Zerfalls von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ führt zu einer 1. Ordnung mit $k^{25^\circ\text{C}} \approx 3,8 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ und einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} \approx 30 \text{ min.}$

Versuche 63-70: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-
dimethylbromgerman $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi
und Thermolyse der lithiierten Verbindung in
Gegenwart von Aziden RN_3 ($\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{Me}_3\text{Si},$
 $^t\text{BuMe}_2\text{Si}, ^t\text{Bu}_2\text{MeSi}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2,$
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-GeMe}_2, \text{Ph}_3\text{Si}, ^t\text{Bu}_3\text{Si}$).

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.700 g (1.66 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.210 g (2.21 mmol; 1.3-facher Überschuß) tert.-Butylazid in 25 ml Diethylether tropft man 1.66 mmol einer Lösung von n-Butyllithium in 10 ml Diethylether und rührt ca. 30 min. bei dieser Temperatur. Man läßt unter Rühren auf RT kommen. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Bereich der Me_3Si - und Me_2Ge -Gruppen nur zwei Signale bei 8.3 und 57.6 Hz im Flächenverhältnis 3:1, die der Verbindung 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-1) zugeordnet werden können (quantitative Ausbeute, Charakterisierung: s.u.).

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen tert.-Butylazids im ÖV verbleibt ein schwach gelber Rückstand. Man nimmt diesen mit 20 ml Pentan auf, frittet vom LiBr-Rückstand ab und wäscht den Rückstand 3 mal mit Pentan, das jedesmal zurückkondensiert wird. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat bis auf ca. 10 ml abgezogen. Bei -78°C erhält man farblose Kristalle der Verbindung (II-1), die isoliert werden (Ausb. s. Tab.).

Wie oben beschrieben erfolgen auch die Umsetzungen mit den Aziden $\text{Me}_3\text{SiN}_3, ^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3, ^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{N}_3, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-GeMe}_2\text{N}_3, \text{Ph}_3\text{SiN}_3, ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$; die Ausbeuten sind quantitativ.

Die Einzelheiten sind der Tabelle zu entnehmen.

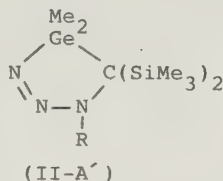
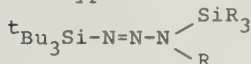
Vers.- Nr.	R	Edukte			Produkte	
		mmol (I-2)	RN ₃	n-BuLi	mmol (% Ausb.)	Sub.Nr.
63	Me ₃ C	1.66	2.11	1.66	1.25 (75)	(II-1)
64	Me ₃ Si	10.22	11.28	10.22	7.46 (73)	(II-2)
65	^t BuMe ₂ Si	6.18	7.89	6.18	4.94 (80)	(II-3)
66	^t Bu ₂ MeSi	5.75	6.15	5.75	4.88 (85)	(II-4)
67	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	1.88	2.35	1.88	1.54 (83)	(II-5)
68	(Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂	1.77	1.85	1.77	1.30 (73)	(II-6)
69	Ph ₃ Si	1.80	1.80	1.80	1.71 (95)	(II-7)
70	^t Bu ₃ Si	0.87	0.90	0.87	- **)	(II-8)

*) Die Umsetzungen verlaufen in allen Fällen quantitativ.

**) Im Falle von R=^tBu₃Si (II-8) erfolgt die Triazagermacyclopentenbildung erst bei -10°C, einer Temperatur, bei der jedoch auch schon die Triazagermacyclopententhermolyse einsetzt (Versuche 70a, 70b, 114). Infolgedessen wurde 4,4-Dimethyl-3-tri-tert.-butylsilyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-triazagermacyclopenten(II-8) noch nicht in Reinsubstanz isoliert.

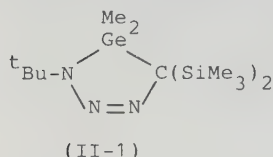
Anmerkung:

Die isomere Struktur (II-A') mit der R-Gruppe in 1-Stellung kann ausgeschlossen werden, da diese Verbindung in Analogie zu den Triazenen des Typs



gelb gefärbt sein müßte⁷⁷⁾. Ferner ist die Struktur (II-A) sterisch günstiger.

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-1):



farblose Kristalle

Fp.: 86°C

Sbp.: 50°C/HV

Analysen: C₁₃H₃₃N₃Si₂Ge

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	43.35	9.24	12.85	360.19
gef.	42.82	8.90	11.67	361 (MS)

¹H-NMR-Spektren(90MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	8.3	57.6	123.0
Bz	13.7	39.9	120.4
CCl ₄	6.6	54.9	124.2
Zuordnung: (Me ₃ Si) ₂ Me ₂ Ge ^t Bu			

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

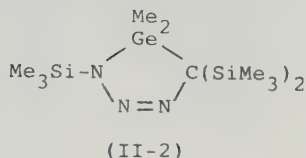
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
361	Si ₂ Ge	(M) ⁺	3
346	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	1
318	Si ₂ Ge	(M-Me, N ₂) ⁺	18
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	10
186	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	23
172	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺	100
160	Ge	(Me ₂ GeNCMe ₂) ⁺	12
143	Si ₂	(Me ₃ SiC(SiMe ₂) ⁺	68
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	10
100	Si	(Me ₃ SiCMe) ⁺	22
89	Ge	(MeGe) ⁺	11
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	35
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	99
57	C	(Me ₃ C) ⁺	42

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	357	358	359	360	361	362	363	364	365
ber. %	49.6	13.0	71.2	37.0	100	26.2	27.9	6.4	2.0
gef. %	49.3	11.5	73.4	37.5	100	24.3	26.5	6.2	n.b.

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-
1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2):



farblose Kristalle

Fp.: 126°C

Sbp. 65°C

Analysen: C₁₂H₃₃N₃Si₃Ge

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	38.31	8.84	11.16	376.27
gef.	38.91	8.41	11.05	377 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	7.8	24.2	50.8
Bz	10.9	26.8	36.3
CCl ₄	6.3	24.1	47.3
Zuordnung: (Me ₃ Si) ₂ Me ₃ Si Me ₂ Ge			

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

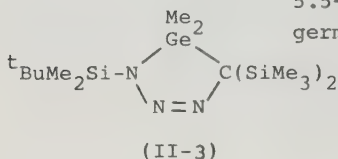
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel. Int.
377	Si ₃ Ge	(M) ⁺	0.5
362	Si ₃ Ge	(M-Me) ⁺	1
274	Si ₂ Ge	(M-Me ₃ Si, 2Me) ⁺	6
259	Si ₂ Ge	(M-Me ₃ Si, 3Me) ⁺	7
192	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₃) ⁺	4
186	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	20
172	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺	100
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁸	10
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	10
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	46

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	373	374	375	376	377	378	379	380	381
ber. %	47.8	14.4	70.7	38.8	100	30.2	31.0	8.0	3.1
gef. %	47.9	13.9	67.4	35.3	100	23.2	25.5	5.5	n.b.

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyldimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triaza-germacyclopenten (II-3):



farblose Kristalle

Fp.: 74°C

Analysen: C₁₅H₃₉N₃Si₃Ge

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	43.06	9.40	10.04	418.37
gef.	42.56	9.42	9.66	419 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	17.2	10.8	42.5	93.2
Bz	3.9		37.6	95.9
<u>Zuordnung:</u>	Me ₂ Si	(Me ₃ Si) ₂	Me ₂ Ge	tBu

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

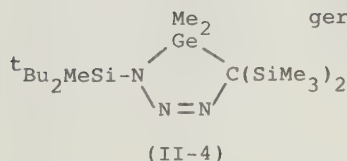
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
419	Si ₂ Ge	(M) ⁺	0.5
404	Si ₃ Ge	(M-Me) ⁺	2
362	Si ₃ Ge	(M-Me ₃ C) ⁺	1
304	Si ₂ Ge	(M- ^t BuMe ₂ Si) ⁺	2
276	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(N)(SiMe ₃) ₂) ⁺	3
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	4
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	7
186	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	4
172	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺	100
143	Si ₂	(Me ₃ SiCSiMe ₂) ⁺	5
130	Si	(Me ₃ CSiMe) ⁺	15
119	Si	(Me ₃ Ge) ⁺	5
115	Ge	(^t BuMe ₂ Si) ⁺	12
100	Si	(^t BuMeSi) ⁺	7
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	7
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	99
57	C	(Me ₃ C) ⁺	28

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	415	416	417	418	419	420	421	422	423
ber. %	47.1	15.9	70.2	40.7	100	33.2	31.7	9.0	3.3
gef. %	47.1	18.7	73.9	48.7	100	36.5	32.5	11.5	n.b.

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-
5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triaza-
germacyclopenten (II-4):



farblose Kristalle

Fp.: 115°C

Analysen: C₁₈H₄₅N₃SiGe

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	46.94	9.86	9.12	460.49
gef.	47.46	9.92	8.97	461 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	10.2	7.5	53.4	94.2
Bz	7.6	12.2	40.5	102.5
Zuordnung:	MeSi	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$	Me_2Ge	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

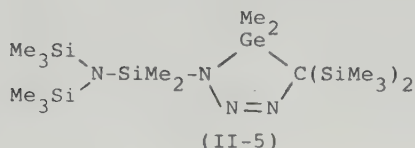
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
461	Si_3Ge	$(\text{M})^+$	1
446	Si_3Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	1
404	Si_3Ge	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{C})^+$	2
362	Si_3Ge	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{C}, \text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$	1
334	Si_3Ge	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{C}, \text{CH}_2\text{CHCH}_3, \text{N}_2)^+$	3
319	Si_3Ge	$(\text{M}-2\text{Me}_3\text{C}, \text{N}_2)^+$	3
304	Si_3Ge	$(\text{M}-2\text{Me}_3\text{C}, \text{N}_2, \text{Me})^+$	4
300	Si_2Ge	$(\text{M}-2\text{Me}_3\text{Si}, \text{Me})^+$	7
276	Si_2Ge	$(\text{M}-(\text{Me}_3\text{C})_2\text{MeSi}, \text{N}_2)^+$	6
262	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	9
247	Si_2Ge	$(\text{MeGe}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	12
218	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}(\text{CMe}_3)_2)^+$	78
186	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2)^+$	34
172	Si_2	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN})^+$	98
171	Si	$((\text{Me}_3\text{C})_2\text{MeSiN})^+$	100
157	Si_2	$((\text{Me}_3\text{C})_2\text{MeSi})^+$	21
143	Si_2	$(\text{Me}_3\text{SiCSiMe}_2)^+$	90
100	Si	$(\text{Me}_3\text{CMeSi})^+$	26
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	56
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	90
57	C	$(\text{Me}_3\text{C})^+$	53

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	457	458	459	460	461	462	463	464
ber. %	46.5	17.3	69.8	42.5	100	36.1	32.5	9.9
gef. %	49.2	20.8	72.4	44.9	100	39.7	36.2	15.9

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)amino-
dimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-
1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-5):



farblose Kristalle

Fp.: 86°C

Analysen: $C_{17}H_{48}N_4Si_5Ge$

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	39.14	9.28	10.74	521.65
gef.	38.84	9.77	10.43	522 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	9.2	21.4	32.4	53.3
Bz	11.2	29.1	36.6	41.0
Zuordnung: $(Me_3Si)_2C$ $(Me_3Si)_2N$ Me_2Si Me_2Ge				

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

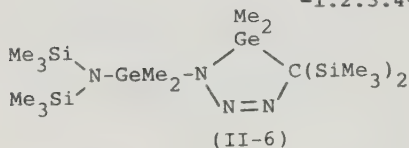
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel. Int.
522	Si ₅ Ge	(M) ⁺	0.1
507	Si ₅ Ge	(M-Me) ⁺	1
321	Si ₃ Ge	(Me ₂ GeNSiMe ₂ N(SiMe ₃) ₂ -Me) ⁺	15
262	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	4
247	Si ₂ Ge	(MeGeC(SiMe ₃) ₂) ⁺	5
218	Si ₃	((Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂) ⁺	40
203	Si ₃	((Me ₃ Si) ₂ NSiMe) ⁺	11
188	Si ₃	((Me ₂ Si) ₂ NSiMe ₂) ⁺	9
186	Si ₃	((Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	7
172	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺	100
143	Si ₂	(Me ₃ SiCSiMe ₂) ⁺	15
130	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	24
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	26
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	20

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	518	519	520	521	522	523	524	525
ber. %	42.6	19.9	68.5	46.3	100	44.8	39.4	14.5
gef. %	40.7	20.3	75.9	48.1	100	46.3	44.4	11.8

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)amino-
-dimethylgermyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-
-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-6):



farblose Kristalle

Fp.: 90°C

Analysen: C₁₇H₄₈N₄Si₄Ge₂

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	36.07	8.55	9.90	566.15
gef.	34.77	8.40	9.30	566 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

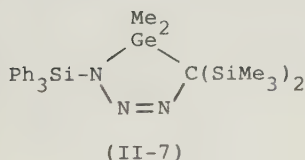
Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	8.2	18.9	52.6	59.7
Bz	12.7	25.9	42.7	56.5
THF	8.3	18.7	54.2	60.3
Zuordnung: (Me ₃ Si) ₂ C (Me ₃ Si) ₂ N Me ₂ Ge Me ₂ Ge				

UV-Spektrum: siehe Tab. 4

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
566	Si ₄ Ge ₂	(M) ⁺	0.1
551	Si ₄ Ge ₂	(M-Me) ⁺	1
508	Si ₄ Ge ₂	(M-2Me, N ₂) ⁺	3
380	Si ₂ Ge ₂	(M-(Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	2
264	Si ₂ Ge ₂	((Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂) ⁺	37
249	Si ₂ Ge	((Me ₃ Si) ₂ NGeMe) ⁺	17
234	Si ₂ Ge	((Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂ -2Me) ⁺	9
221	Ge ₂	(Me ₂ GeNGeMe ₂) ⁺	4
172	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN) ⁺	95
146	Ge	(Me ₂ GeN ₃) ⁺	8
143	Si ₂	(Me ₃ SiCSiMe ₂) ⁺	11
130	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	95
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	50
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-triphenylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-7):



farblose Kristalle

Fp.: 71°C

Analysen: C₂₇H₃₉N₃Si₃Ge

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	57.65	6.99	7.47	563.50
gef.	55.98	6.98	7.45	563 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz), Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	11.4	12.6	650 (m)
Bz	11.2	15.6	verd.
CCl ₄	7.5	11.2	
Zuordnung: Me ₂ Ge (Me ₃ Si) ₂ C Ph			

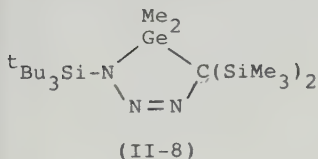
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
563	Si ₃ Ge	(M) ⁺	0.1
548	Si ₃ Ge	(M-Me) ⁺	1
535	Si ₃ Ge	(M-N ₂) ⁺	1
520	Si ₃ Ge	(M-Me, N ₂) ⁺	6
462	Si ₂ Ge	(M-N ₂ , Me ₃ Si) ⁺	5
391	Si Ge	(Me ₂ GeN(N)SiPh ₃) ⁺	5
376	Si Ge	(Me ₂ GeNSiPh) ⁺	3
301	Si	(Ph ₃ SiN ₃) ⁺	68
259	Si	(Ph ₃ Si) ⁺	100
224	Si	(Ph ₂ SiN ₃) ⁺	51
186	Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ CN ₂) ⁺	34
182	Si	(Ph ₂ Si) ⁺	34
143	Si ₂	(Me ₃ SiCSiMe ₂) ⁺	77
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	12
105	Si	(PhSi) ⁺	46
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	35
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	74

Metastabile peaks

m*gef.	m*ber.	mögl.Übergang		elim.Neutralteilchen
506.0	506.42	536 ⁺ -15	521 ⁺	Me
222.5	222.86	301 ⁺ -42	259 ⁺	N ₃

Charakterisierung von 4.4-Dimethyl-3-tri-tert.-butylsilyl-
-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triaza-
germacyclopenten (II-8):



bei RT instabil

bei 0°C: $\tau \frac{1}{2} = 31 \text{ min.}$

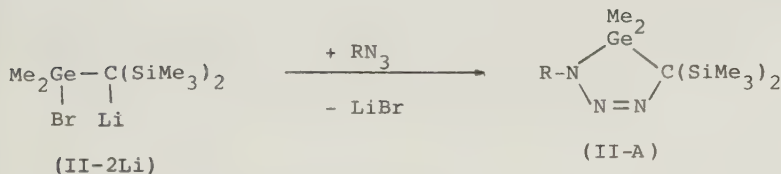
¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	12.6	65.1	107.1
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	^t Bu

Zur weiteren Charakterisierung vgl. das thermolytische Verhalten der Verbindung (s.Vers. 70a, b, 114).

Ergebnis:

Die Umsetzung von Me₂GeBrCBr(SiMe₃)₂ mit n-Butyllithium in Gegenwart kovalenter Azide R-N₃ bei niedrigen Temperaturen führt in quantitativen Reaktionen unter Abspaltung von LiBr zu Triazagermacyclopenten (II-A):



R = Me₃C (II-1), Me₃Si (II-2), ^tBuMe₂Si (II-3), ^tBu₂MeSi (II-4),
(Me₃Si)₂N-SiMe₂ (II-5), (Me₃Si)₂N-GeMe₂ (II-6), Ph₃Si (II-7),
^tBu₃Si (II-8).

Versuch 70a: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei -10°C mit anschließender Thermolyse-kinetik der Verbindung (II-8) bei 0°C .*)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.171 g (0.40 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.100 g (0.41 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 25 ml Et_2O tropft man eine äquimolare Menge n-BuLi in 5 ml Et_2O und rührt 10 min bei dieser Temperatur. Man läßt nun unter Rühren auf -15°C kommen und hält diese Temperatur noch eine halbe Stunde. Ein ^1H -NMR-Spektrum bei -10°C zeigt dann folgende Signale: 10.7 (Me_3Si), 64.9 (Me_2Ge) Hz, die der Verbindung (II-8) zugeordnet werden können (das $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Signal ist durch das Et_2O -Triplett verdeckt); 15.1 Hz, das dem Thermolyseprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ zugeordnet wird. Nach dem Einengen des Ansatzes auf ca. 15 ml kristallisiert II-8 bei -78°C . Durch 3-maliges Zurückkondensieren des Et_2O wird es umkristallisiert. Diese Abtrennung von PhOLi ist allerdings mit hohen Substanzverlusten verbunden.

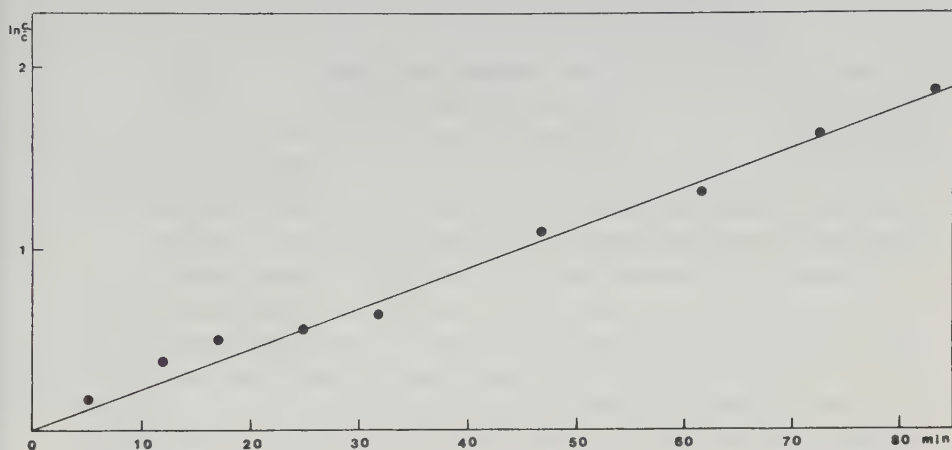
Das farblose, nadelige 4.4-Dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-3-tri-tert.-butylsilyl-1.2.3.4-triazagermacyclopenten II-8 zersetzt sich ab ca. -15°C (vgl. unten und die Anmerkung).

Die Thermolyse der Verbindung II-8 wird bei 0°C ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, ausgemessen werden die Me_3Si -Signalflächen von II-8 bei 12,7 Hz sowie die des gebildeten Thermolyseprodukts $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bei 15,1 Hz.

Ergebnis: Die Verbindung II-8 zersetzt sich bei 0°C nach 1. Ordnung unter Bildung des Diazomethanderivats $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ mit einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 30,9 \text{ min}$; $k^{0^\circ\text{C}} = 3,73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Anm.: Beim Stehen von ungereinigtem, also PhOLi -haltigem II-8 bei Raumtemperatur bildet sich rasch ein farbloser Niederschlag von $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-NLi}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$, der beim Erhitzen auf $+100^\circ\text{C}$ verschwindet, wobei die für das Germaketimin-Dimere II-23 typischen ^1H -NMR-Signale entstehen (88,6 und 107,7 Hz in Benzol). Offenbar addiert das Germaketimin PhOLi ; die gebildete schwerlösliche "Germaketimin-Salzquelle" $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OPh})\text{-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ setzt bei höherer Temperatur-wiederum sich dimerisierendes - Germaketimin frei.

*) Über das Schicksal des zugleich entstehenden Germaketimins $\text{Me}_2\text{Ge=NSi}^t\text{Bu}_3$ II-8M kann hier nichts ausgesagt werden, da dessen NMR-Signale (und auch die seines Dimerisationsprodukts II-23 durch das Lösungsmittel Et_2O verdeckt werden (vgl. aber Versuch 123)).



Kinetik des Zerfalles von 4.4-Dimethyl-3-tri-tert.-butylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten(II-8) bei 0°C in Diethylether.

Versuch 70 b: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit n-BuLi und Thermolyse der Verbindung (II-8) in Gegenwart von EtMe_2N .

Zu einer auf -15°C gekühlten Lösung von 1.89 g (4.48 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.92 g ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (3.82 mmol; Stöchiometrie 1:0.85) und 1 ml Me_2NET (Überschuß) in 50 ml Et_2O tropft man 4.48 mmol n-BuLi in 15 ml Et_2O und hält eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Man läßt unter Rühren auf RT kommen und zieht nach 10 min. das Leichtflüchtige im ÖV ab. Es verbleibt ein blaßgelber Rückstand, der in Pentan aufgenommen, von LiBr abgefrittet und 3 mal mit Pentan ausgewaschen wird. Die Pentanlösung wird bis auf ca. 5 ml eingengt und das Produkt bei -78°C auskristallisiert. Man erhält farblose, bei RT zerfließende Kristalle.

Ein sofort aufgenommenes ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Benzol (blaßgelbe Lösung) zeigt Signale bei 130.1 und 29.0 (4.5:1) Hz, daneben ein breites Multiplett bei 169 Hz, sowie Signale noch bei 107.6 und 88.6 Hz (Dimeres II-18), bei 111 und 68.1 Hz (Tetraazagermacyclopenten, II-36) bei 7.6 Hz ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$) und bei 113 Hz (unbekannte Substanz). Nach Stehen über Nacht bei RT sind die Signale bei 130.1 und 29.0 Hz völlig verschwunden, neu erscheinen die Signale für EtNMe_2 (190,7 Hz; das Triplet u. das Quartett der CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen sind teilweise verdeckt), gewachsen sind die Signale für das Dimere und für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$.

Ergebnis: Das Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (II-8M) - entstanden durch [2+3]-Cycloreversion des Germatetrazolins II-8 - bildet mit dem Amin Me_2NET ein Donoraddukt. $\text{EtMe}_2\text{N} \times \text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, das jedoch bei RT in seine Bestandteile zerfällt.

Versuche 71 und 72: Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)brommethyl-
dimethylbromgerman $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit
n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbin-
dung in Gegenwart von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ in verschie-
denen Molverhältnissen.

a) Molverhältnis $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2 : \text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2 = 2:1$ (Versuch 71):

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.324 g (3.15 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.223 g (1.57 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ in 50 ml Diethylether tropft man 3.15 mmol n-BuLi in 10 ml Diethylether und rührt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Man läßt unter Rühren auf 0°C kommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich nur 3-Signale bei 7.7, 44.8 und 55.8 Hz im Flächenverhältnis 6:1:2, die der Verbindung Bis[4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopentenyl(3)]-dimethylsilan (II-9) zugeordnet werden können.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand. Man nimmt in Pentan auf, frittet vom LiBr ab, und wäscht 3 mal mit Pentan. Die Pentanlösung wird bis auf ca. 10 ml eingeeengt und das Produkt 3 mal bei -78°C umkristallisiert. Man erhält die Verbindung (II-9) in Form von schönen farblosen Kristallnadeln.

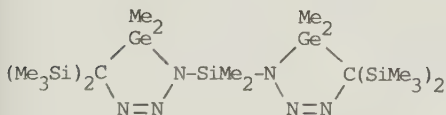
Ausbeute: 0.77 g (1.15 mmol: 73% d.Th.) der Verbindung Bis[4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopentenyl(3)]-dimethylsilan (II-9).

b) Molverhältnis $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2 : \text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2 = 1:1$ (Versuch 72):

Durchführung und Aufarbeitung wie unter Versuch 71 beschrieben.

Ausbeute: 0.45 g (1.11 mmol: 65% d.Th.) der Verbindung 3-Azidodimethylsilyl-4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-10).

Charakterisierung von Bis[4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopentenyl(3)]-dimethylsilan (II-9):



farblose Kristalle

Fp.: 81°C

(II-9)

Analysen: $C_{20}H_{54}N_6Si_5Ge_2$

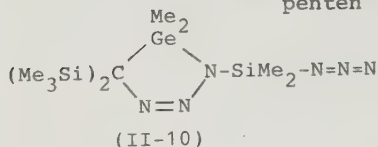
	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	36.16	8.20	12.65	664.35
gef.	35.35	8.17	11.49	

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	7.7	44.8	55.8
Bz	12.2	53.7	49.3
Zuordnung: Me_3Si Me_2Ge Me_2Si			

UV-Spektrum: siehe Tab.

Charakterisierung von 3-~~azido~~dimethylsilyl-4.4-dimethyl-5.5-bis-(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-10):



farblose Kristalle
bei Raumtemperatur instabil

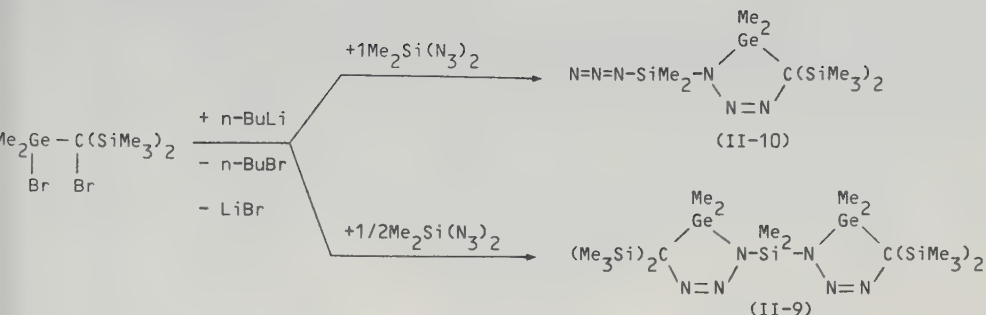
^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	8.1	12.4	63.0
Zuordnung: Me_3Si Me_2Si Me_2Ge			

Anm.: Wegen der Instabilität wurde II-10 nicht näher charakterisiert; bzgl. des Thermolyseverhaltens s. Vers. 95 und 96.

Ergebnisse:

Die Umsetzung von $Me_2GeBrCBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi in Gegenwart von Dimethylsilyldiazid bei niedrigen Temperaturen führt in quantitativen Reaktionen unter Abspaltung von LiBr zur Verbindung (II-9) bzw. (II-10).



Anm.: Die Thermolyse der Verbindung (II-9) wird nach ca. 2 Std., die von (II-10) nach ca. 10 min bei RT erkennbar (siehe Vers.94-96).

Versuche 73 und 74: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-1).

Die Titelverbindung (II-1) wird in 1.5 ml Benzol bzw. Et₂O in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 100°C 180 min lang thermolysiert.

Vers.-Nr.	Edukte (mg/mmol)	Lsm.
73	184 / 0.51	Bz
74	120 / 0.33	Et ₂ O

Ein nach der Thermolyse aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, Raumtemp., chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

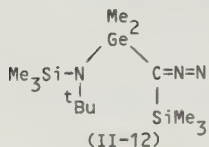
Vers.-Nr.	chem.Verschiebung	Zuord-nung	Ausb.(%)	Charakt.
73	10.7 (Me ₃ Si-N), 32.2 (Me ₃ Si-C)	(II-12)	95	s.u.
	50.5 (Me ₂ Ge) 115.9 (^t Bu)			
	17.0 (Me ₃ Si), 19.5 (Me ₂ Ge) 112.5 (^t Bu)		5	s.u.
74	15.6 (Me ₃ Si-N), 23.9 (Me ₃ Si-C)	(II-12)	95	s.u.
	58.8 (Me ₂ Ge), 122.7 (^t Bu)			
	16.7 (Me ₃ Si), 28.1 (Me ₂ Ge)		5	s.u.
	(tBu-Signal durch Et ₂ O-Signale verdeckt)			

Zur Aufarbeitung wird das Lsm. bei RT im ÖV abdestilliert, wobei eine gelbe Flüssigkeit zurückbleibt.

Eine weitere Destillation im HV bei 70°C liefert gelbes, flüssiges N-Trimethylsilyl-N-tert.-butylamino-dimethylgermyl-trimethylsilyl-diazomethan (II-12).

Anm.: Etwa 5 % Umsatz entfallen auf ein unbekanntes Produkt, das möglicherweise das N₂-Abspaltungsprodukt von II-1 ist.

Charakterisierung von N-Trimethylsilyl-N-tert.-butylamino-dimethylgermyltrimethylsilyldiazomethan (II-12):



gelbe Flüssigkeit

Kp.: 70°C/HV

Analysen: C₁₃H₃₃N₃Si₂Ge

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	43.35	9.24	12.85	360.19
gef.	43.36	9.18	11.17	361 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	15.16	23.8	58.9	122.0
Bz	10.7	32.2	50.5	116.0
Zuordnung: Me ₃ Si-N Me ₃ Si-C Me ₂ Ge tBu				

IR-Spektrum: ν_{C=N=N} = 2170 cm⁻¹

UV-Spektrum: siehe Tab. 8

Massenspektrum (15 eV):

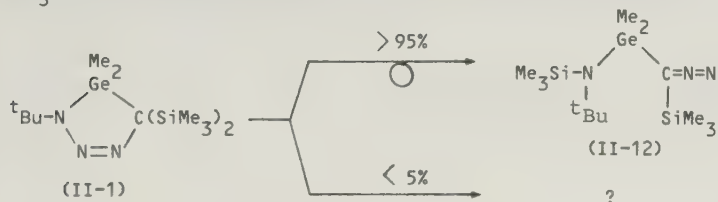
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
361	Si ₂ Ge	(M) ⁺	41
346	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	59
318	Si ₂ Ge	(M-Me, N ₂) ⁺	72
274	Si ₂ Ge	(M-2Me, ^t Bu) ⁺	31
248	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₃ ^t Bu) ⁺	22
217	SiGe	(Me ₂ GeNCN ₂ SiMe ₃) ⁺	46
114	Si	(MeSiN ^t Bu) ⁺	100
85	Si	(Me ₃ SiC) ⁺	70
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	48

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

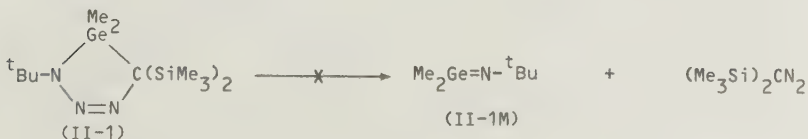
m/z	357	358	359	360	361	362	363	364
ber. %	49.6	13.1	71.2	37.0	100	26.2	27.9	6.4
gef. %	52.0	15.1	72.5	37.0	100	25.5	28.0	6.5

Ergebnis:

Die Verbindung (II-1) zersetzt sich in Benzol bzw. Et₂O thermisch fast ausschließlich (95%) unter 1.3-Umlagerung einer Me₃Si-Gruppe in das offenkettige Diazomethanderivat (II-12):



Die Umsetzungen verlaufen nicht unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan in das N-tert.-Butyldimethylgermaketimin.



Versuche 75-79: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2):

Die Titelverbindung (II-2), gelöst in 1.5 ml Lsm., wird in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 120 min. auf 70°C erhitzt.

Vers.-Nr.	Lsm.	Edukte (mg/mmol)
75	Bz	256/0.68
76	Pe	165/0.44
77	Et ₂ O	220/0.58
78	THF	192/0.51
79	Py	100/0.27

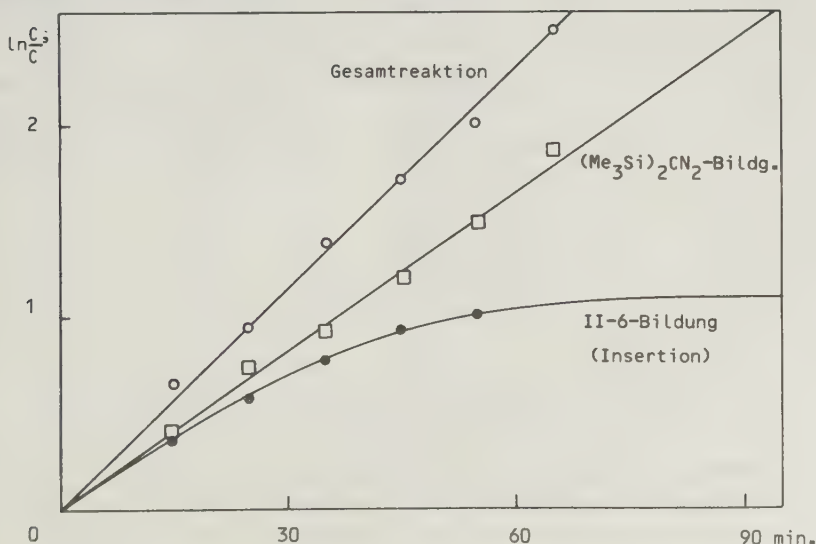
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal des Diazomethans (Me₃Si)₂CN₂ und die nachfolgend aufgeführten Signale.

Vers. Nr.	Lsm.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. Charakt. (%)
75	Bz	7.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	77 s.Lit 44
		13.2 (Me ₃ Si) ₂ C, 26.7 (Me ₃ Si) ₂ N	(II-6)	46 s.Vers.68
		43.0 (Me ₂ Ge), 56.6 (Me ₂ Ge)		
		-	(II-14)u. (II-15)	53 s.u.
76	Pe	7.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	79 s.Lit 44
		13.2 (Me ₃ Si) ₂ C, 26.7 (Me ₃ Si) ₂ N	(II-6)	42 s.Vers.68
		43.0 (Me ₂ Ge), 56.6 (Me ₂ Ge)		
		-	(II-14)u. (II-15)	58 s.u.
77	Et ₂ O	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	86 s.Lit 44
		-3.4 (Me ₃ Si), 48.1 (Me ₂ Ge)	(II-13)	48 s.u.
		8.2 (Me ₃ Si) ₂ C, 18.5 (Me ₃ Si) ₂ N	(II-6)	29 s.V.68
		52.6 (Me ₂ Ge), 59.7 (Me ₂ Ge)		
		-	(II-14)u. (II-15)	23 s.u.
78	THF	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit 44
		-3.4 (Me ₃ Si), 48.5 (Me ₂ Ge)	(II-13)	84 s.u.
79	Py	7.5	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit 44
		-1.2 (Me ₃ Si), 46.5 (Me ₂ Ge)	(II-13)	63 s.u.
		10.4 (Me ₃ Si), 41.2 (Me ₂ Ge)	?	8

Aufarbeitung:

- 1) Bei den Versuchen 75, 76 und 77 fallen schwerlösliche Niederschläge (II-14/II-15) aus. Sie werden mit Pentan mehrmals ausgewaschen und im HV getrocknet. 0.1 g des Niederschlags (II-14)/(II-15) werden in 1.0 ml Benzol im abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 160°C 3 Tage thermolysiert. Nach der Thermolyse zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum das Signal von Bis(trimethylsilyl)-diazomethan. Auch das IR-Spektrum der Lösung zeigt bei 2100 cm^{-1} ein scharfes Signal, das man $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ zuordnen kann. Der Niederschlag könnte also aus $(\text{II-15}) = (\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3)_y \cdot ((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2)_z$ bestehen, welches bei der verschärften 2. Thermolyse in $(\text{II-14}) = (\text{Me}_2\text{GeN-SiMe}_3)_y$ und $z \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ übergeht. Zur näheren Charakterisierung von (II-14) und (II-15) siehe unten.
- 2) Die Verbindung (II-6) (Versuche 75-77) wurde hier nicht isoliert. Über ihre Darstellung und ihre Charakterisierung vgl. Vers. 68.
- 3) Bei den Versuchen 78 und 79 wird das Dimere (II-13) zur Reinigung zuerst bei 50°C/HV destilliert und dann aus Pentan umkristallisiert.

Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2) und zeitliche Bildung der Thermolyseprodukte in Benzol.



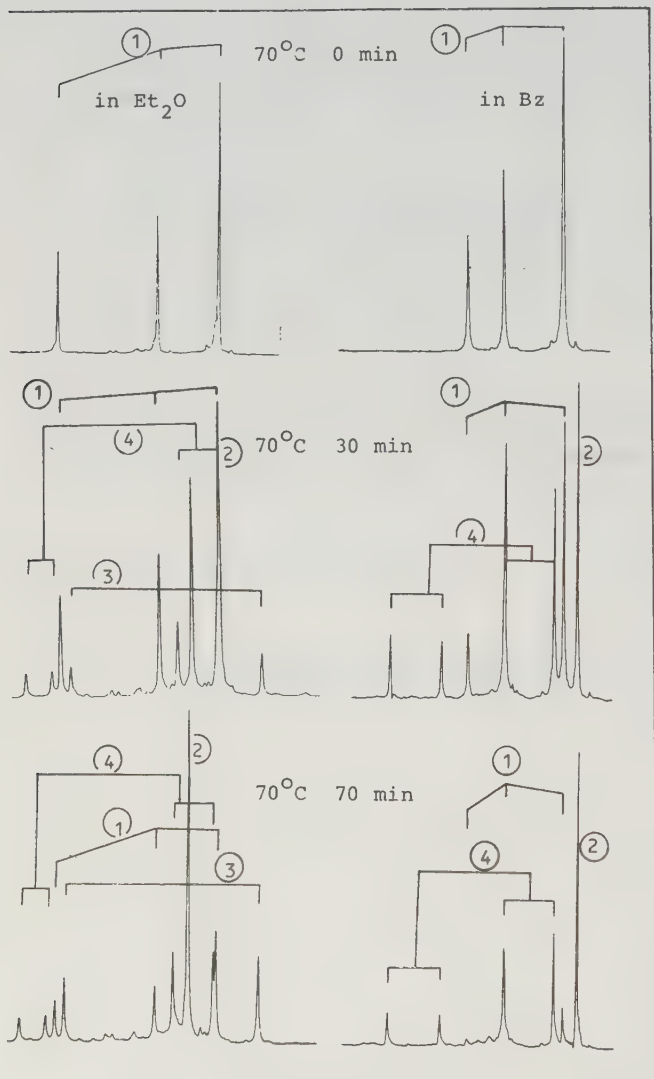
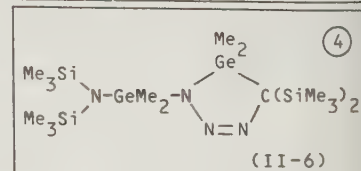
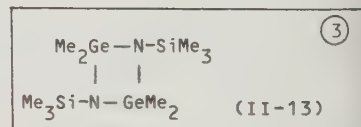
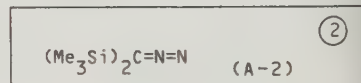
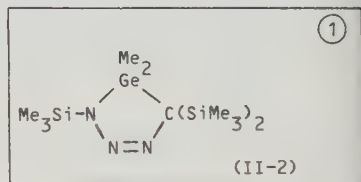


Abb.1 : ^1H -NMR-Spektren der

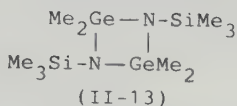
Thermolyse von 4,4-Dimethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-
1,2,3,4-triazagermacyclopenten II-2 bei 70 °C.

linke Spalte: in Et_2O rechte Spalte: in Bz

oben: 0 min mitte: 30 min unten: 70 min



Charakterisierung von 1.3-Bis(trimethylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-13):



farblose Kristalle

Fp.: 41°C

Sbp.: 40°C/HV

Analysen: C₁₀H₃₀N₂Si₂Ge₂

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	31.65	7.97	7.38	379.72
gef.	31.35	7.80	8.25	380 (MS)

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et ₂ O	-3.4	48.1
Bz	7.8	45.9
THF	-3.4	48.5
Zuordnung: Me ₃ Si Me ₂ Ge		

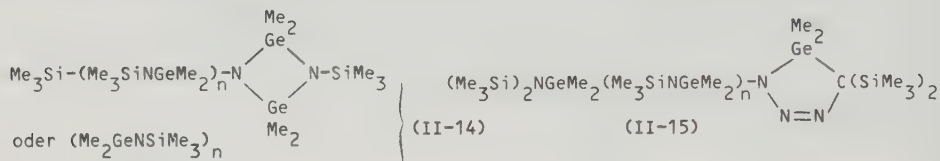
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
380	Si ₂ Ge ₂	(M) ⁺	6
365	Si ₂ Ge ₂	(M-Me) ⁺	74
355	Si ₂ Ge ₂	(M-3Me) ⁺	6
247	Si ₂ Ge	(M-Me ₂ Ge) ⁺	5
233	Si ₂ Ge	(M-Me ₂ Ge, Me) ⁺	8
203	Si ₂ Ge	(M-Me ₂ Ge, 3Me) ⁺	11
176	SiGe	(MeGeNSiMe ₃) ⁺	30
146	SiGe	(MeGeNSiMe) ⁺	21
130	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	51
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	43
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384
ber. %	15.6	3.4	43.3	21.3	90.3	36.0	100	43.2	78.5	22.0	28.3
gef. %	15.0	3.5	43.2	20.8	91.2	35.0	100	43.5	78.5	23.0	27.5

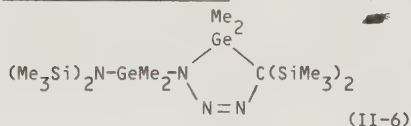
Charakterisierung des N-Trimethylsilyl-dimethylgermaketimin-
polymeren (II-14) und (II-15):



Analysen: $(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3)_n$ (II-14)

	%C	%H	%N
ber.	31.63	7.97	7.37
gef.	31.48	7.87	7.05

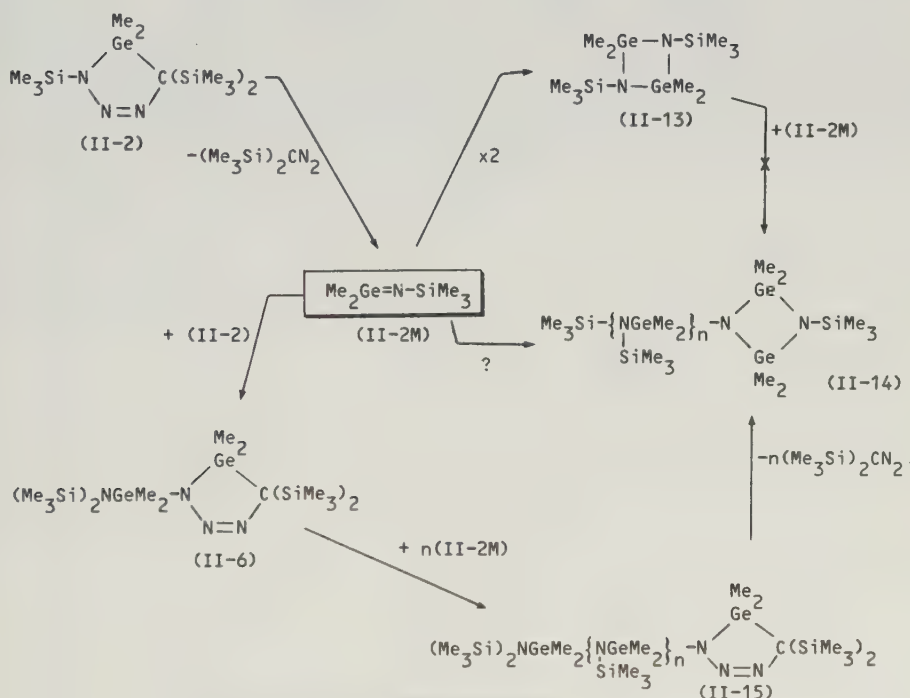
Charakterisierung von (II-6): siehe Vers. 68.



Ergebnisse und einige Überlegungen zu Vers. 75 bis 79:

Die Verbindung (II-2) zersetzt sich thermisch in das $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ -Dimerisierungsprodukt (II-13), in die $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ -Polymerisationsprodukte (II-14) und (II-15) und in das Insertionsprodukt (II-6) des Germaketimins (II-2M) in die Si-N-Bindung des Edukts. Der Insertionsprozess ist nur bei der Verbindung (II-2) möglich (siehe weitere Untersuchungen Vers. 87-89).

Die Produktverteilung hängt von der Basizität des Lösungsmittels ab:



Vers.Nr	Lsm.	Mengenverhältnisse			
		(II-13)	(II-6)	(II-14)	u. (II-15)
75	Bz	0	47		53
76	Pe	0	42		58
77	Et_2O	47	29		22
78	THF	84	0		16 *)
79	Py	64	0		? **)

Anm.: *) Es bildet sich etwas mehr $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ als II-13 (um 16 %), so daß $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ möglicherweise noch in anderer Weise abregiert.

**) Das Fehlende muß offensichtlich ungelöst vorliegen.

Versuche 80-83: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(tri-methylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten:
R=^tBuMe₂Si (II-3) und ^tBu₂MeSi (II-4)

Die Titelverbindungen (II-3) bzw. (II-4) werden, gelöst in je 1.5 ml Lösungsmittel, im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 120 min. auf 70°C erhitzt.

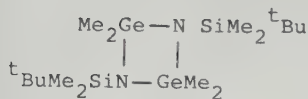
Vers.-Nr.	R	Lsm.	Edukte (mg/mmol)
80	^t BuMe ₂ Si	Bz	118/0.28
81	^t BuMe ₂ Si	Et ₂ O	123/0.29
82	^t Bu ₂ MeSi	Bz	147/0.32
83	^t Bu ₂ MeSi	Et ₂ O	115/0.24

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal von (Me₃Si)₂CN₂ und weitere Signale (90 MHz, Raumtemp.) chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers.-Nr.	Lsm.	chem. Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
80	Bz	7.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		1.5 (Me ₂ Si), 52.0 (Me ₂ Ge)	(II-16)	100	s.u.
		88.4 (^t Bu)			
81	Et ₂ O	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		-45 (Me ₂ Si), 54.8 (Me ₂ Ge)	(II-16)	100	s.u.
		82.3 (^t Bu)			
82	Bz	7.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		-3.7 (MeSi), 62.0 (Me ₂ Ge)	(II-17)	100	s.u.
		94.5 (^t Bu)			
83	Et ₂ O	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		-2.7 (MeSi), 64.8 (Me ₂ Ge)	(II-17)	100	s.u.
		89.3 (^t Bu)			

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lsm. und des gebildeten Bis(trimethylsilyl)diazomethans im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand. Bei -78°C erhält man aus Pentan farblose Kristalle.

Charakterisierung von 1.3-Bis(tert.-butyldimethylsilyl)-2.2.4.4.-tetramethyl-1.3.2.4-diazagermacyclobutan (II-16):



farblose Kristalle

Fp.: 52°C

(II-16)

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	41.43	9.13	6.04	463.91
gef.	39.80	8.44	5.55	464 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	-4.5	54.8	82.3
Bz	1.5	52.0	88.4
Zuordnung:	Me_2Si	Me_2Ge	$^{\text{tBu}}\text{Si}$

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
465	Si_2Ge_2	$(\text{M})^+$	1
450	Si_2Ge_2	$(\text{M}-\text{Me})^+$	42
408	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^{\text{tBu}})^+$	100
366	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^{\text{tBu}}, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)^+$	20
335	SiGe_2	$(\text{M}-^{\text{tBu}}\text{Me}_2\text{SiMe})^+$	9
233	Si_2Ge	$(\text{Me}_2\text{SiNMeGeNSiMe}_2)^+$	9
208	Si_2Ge	$(\text{MeSiNMeGeNSiMe})^+$	9
176	SiGe	$(\text{Me}_2\text{SiNGeMe}_2)^+$	35
131	SiGe	$(\text{Me}_2\text{SiNGeMe}_2-3\text{Me})^+$	28
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	17
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	39
57	C	$(^{\text{tBu}})^+$	28

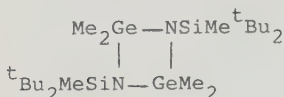
Metastabile Peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Übergang	elim.Neutralteilchen
328.0	328.32	408^+-42 366^+	CH_3CHCH_2

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467
ber. %	15.3	4.4	42.5	23.6	89.5	41.0	100	48.7	79.5	29.3
gef. %	17.0	5.2	45.1	23.6	88.5	42.0	100	48.5	79.2	28.2

Charakterisierung von 1.3-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-2.2.-
4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigerma-
cyclobutan (II-17):



(II-17)

farblose Kristalle

Fp.: 142°C

Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	48.41	9.93	5.11	548.08
gef.	47.46	9.80	5.42	549 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, RT)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	-2.7	64.8	89.3
Bz	-3.7	62.0	94.5
Zuordnung:	MeSi	Me_2Ge	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
549	Si_2Ge_2	$(\text{M})^+$	1
534	Si_2Ge_2	$(\text{M-Me})^+$	3
492	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$	100
440	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$	5
408	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^t\text{Bu}, 2\text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$	12
366	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^t\text{Bu}, 3\text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$	16
336	Si_2Ge_2	$(\text{M}-^t\text{Bu}, 3\text{CH}_2\text{CHCH}_3, 2\text{Me})^+$	13
275	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}^t\text{Bu}_2)^+$	4
233	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2^t\text{Bu}_2)^+$	14
218	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}^t\text{Bu})^{\ddagger}$	23
213	SiGe	$(\text{MeGeNSi}^t\text{Bu})^+$	13
176	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2)^+$	65
146	SiGe	$(\text{MeGeNSiMe})^{\ddagger}$	30

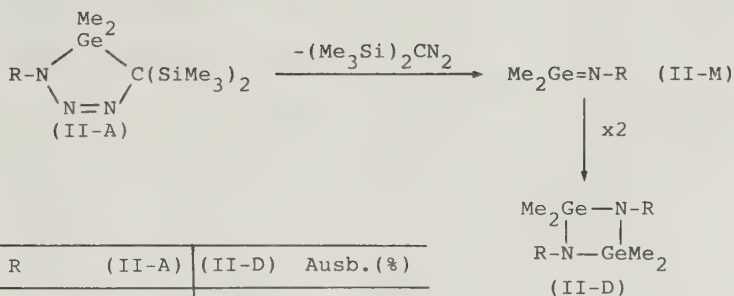
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	45
100	Si	$(\text{MeSi}^t\text{Bu})^+$	19
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	99
55	C	$(^t\text{Bu})^+$	98
42	C	$(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$	70

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554
ber. %	41.6	25.7	88.6	45.7	100	53.9	80.6	31.2	30.2	9.4
gef. %	40.0	25.0	89.0	48.0	100	54.0	81.0	32.0	30.5	9.0

Ergebnis:

Die Verbindungen (II-3) bzw. (II-4) zersetzen sich unabhängig vom Lösungsmittel unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan in N-substituierte Germaketimine, die sofort dimerisieren:



R	(II-A)	(II-D)	Ausb. (%)
$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$	(II-3)	(II-16)	100
$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$	(II-4)	(II-17)	100

Versuche 84-86: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)aminodimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-5).

Die Titelverbindung (II-5), gelöst in 1.5 ml Lsm., wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 120 min. auf 50°C erhitzt.

Vers.-Nr.	Lsm.	Edukte (mg/mmol)
84	Bz	118/0.22
85	Et ₂ O	114/0.22
86	THF	65/0.13

Ein nach der Thermolyse vom Reaktionsgemisch aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, Raumtemp., chem. Verschiebung in Hz, gg. i-TMS):

Vers. Nr.	Lsm.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
84	Bz	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		24.9 (Me ₂ Si), 28.3 (Me ₃ Si)	} (II-19)	100	s.u.
		58.3 (Me ₂ Ge)			
85	Et ₂ O	15.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		18.0 (Me ₂ Si), 21.4 (Me ₃ Si)	} (II-19)	33	s.u.
		57.1 (Me ₂ Ge)			
		-0.7 (Me ₃ Si), 17.8 (Me ₂ Si)	} (II-25)	67	s.u.
		53.9 (Me ₂ Ge)			
86	THF	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit 44
		-0.9 (Me ₃ Si), 17.5 (Me ₂ Si)	} (II-25)	100	s.u.
		54.7 (Me ₂ Ge)			

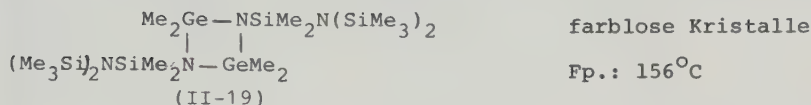
Aufarbeitung: Vers.84: Nach Abziehen des Lsm. und des gebildeten Bis(trimethylsilyl)diazomethans im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand, der aus Pentan bei -78°C umkristallisiert wird.

Vers. 85: Nach Abziehen des Lsm. nimmt man in 1 ml Benzol auf und identifiziert die Produkte ¹H-NMR-spektroskopisch.

Vers. 86: Nach Abziehen des Lsm. und des gebildeten Bis(trimethylsilyl)diazomethans im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand. Anschließend wird bei 40°C/HV sublimiert. Bei -78°C im Pentan

erhält man farblose Kristalle der Verbindung (II-25).

Charakterisierung von 1.3-Bis[bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl]-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-19)



Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Ge}_2$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	35.83	9.03	8.36	670.46
gef.	33.24	8.54	7.32	671 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	18.0	21.4	57.1
Bz	24.9	28.3	58.3

Zuordnung: Me_2Si Me_3Si Me_2Ge

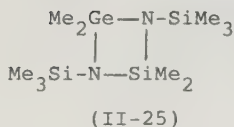
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
671	Si_6Ge_2	$(\text{M})^+$	3
656	Si_6Ge	$(\text{M-Me})^+$	12
525	Si_5Ge	$(\text{M-SiMe}_3)^+$	15
437	Si_3Ge	$(\text{M-3SiMe}_3, \text{Me})^+$	14
321	Si_3Ge	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2-\text{Me})^+$	100
275	Si_4	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2-3\text{Me})^+$	20
218	Si_3	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2)^+$	12
203	Si_3	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2-\text{Me})^+$	15
188	Si_3	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2-2\text{Me})^+$	7
130	Si_2	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)^+$	31
118	Ge	$(\text{Me}_2\text{GeN})^+$	29
	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	28

Metastabiler peak

m*gef.	m*ber.	mögl.Übergang	elim.Neutralteilchen
641.0	641.34	671 ⁺ -15 656 ⁺	Me

Charakterisierung von 1.3-Bis(trimethylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazasilagermacyclobutan
(II-25):



farblose Kristalle

Fp.: 42°C

Analysen: C₁₀H₃₀N₂Si₃Ge

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	35.83	9.03	8.36	335.23
gef.	35.00	8.76	-	336 (MS)

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

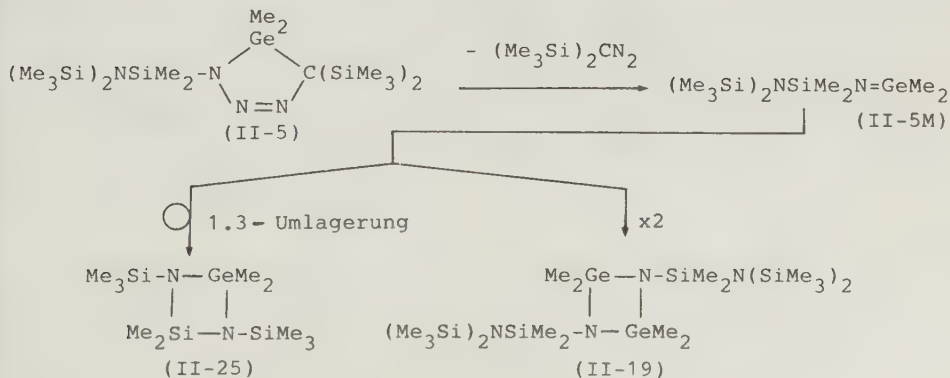
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	-0.7	17.8	53.9
THF	-0.9	17.5	54.7
Bz	7.5	28.5	43.7
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Si	Me ₂ Ge

Massenspektrum (70 eV):

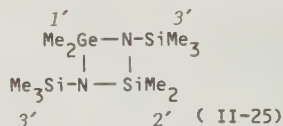
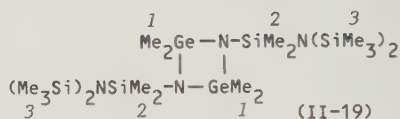
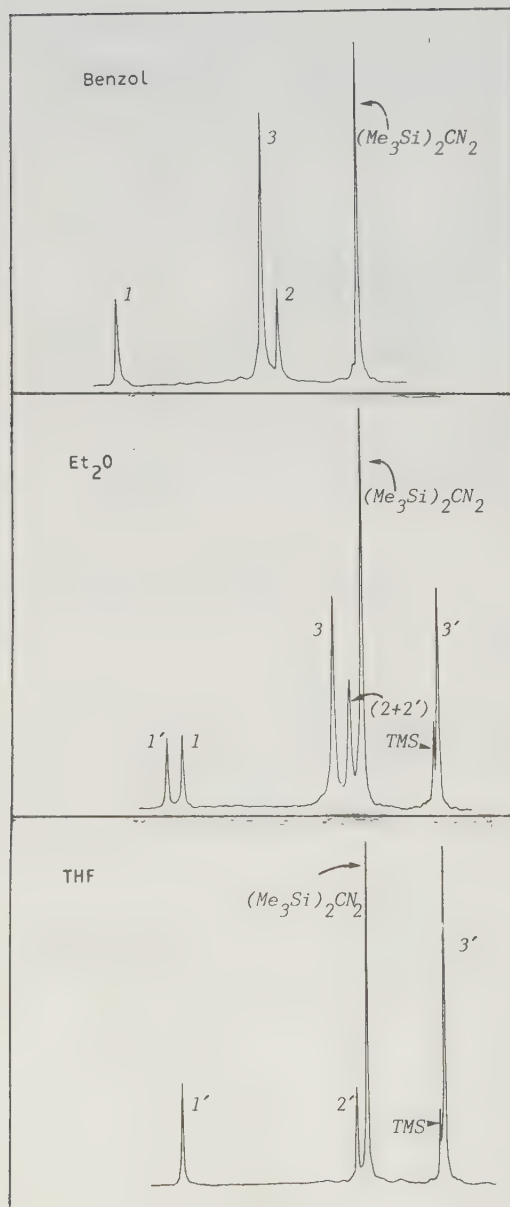
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
336	Si ₃ Ge	(M) ⁺	13
321	Si ₃ Ge	(M-Me) ⁺	100
306	Si ₃ Ge	(M-2Me) ⁺	7
291	Si ₃ Ge	(M-3Me) ⁺	7
202	Si ₃	(Me ₃ SiNSiMe ₂ NSiMe ₃ -2Me) ⁺	87
187	Si ₃	(Me ₃ SiNSiMe ₂ NSiMe ₃ -3Me) ⁺	28
157	Si ₃	(Me ₃ SiNSiMe ₂ NSiMe ₃ -4Me) ⁺	7
130	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₃) ⁺	67
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	9
100	Si ₂	(MeSiNSiMe) ⁺	16
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	31

Ergebnis:

Die Verbindung (II-5) zersetzt sich thermisch unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan in ein N-substituiertes Germaketimin (II-5M), das zwei verschiedene Vierringe bildet:*)



*) Ausbeute: siehe unten



Lsm.	Ausbeute (%)	
	(II-19)	(II-25)
Bz	100	0
Et_2O	33	67
THF	0	100

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektren der Thermolyse des 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten(II-5) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 50 °C

Versuche 87-89: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)aminodimethylgermyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-6).

Die Titelverbindung (II-6), gelöst in 1.5 ml Lösungsmittel, wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 120 min. auf 90°C erhitzt.

Vers.-Nr.	Lsm.	Edukt (mg/mmol)
87	Bz	72/0.13
88	Et ₂ O	97/0.17
89	THF	116/0.21

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal von Bis(trimethylsilyl)diazomethan (Me₃Si)₂CN₂ sowie weitere Signale (90 MHz, Raumtemp., chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

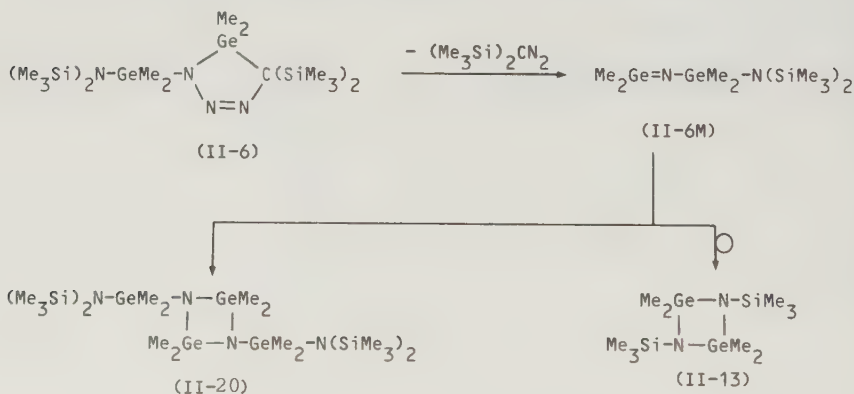
Vers. Nr.	Lsm.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb.(%)	Charakt.
87	Bz	7.3 26.7, 29.7, 10.1 42.5, 59.7, 61.3 63.1, 72.2, 74.0	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ * }		s.Lit.44
88	Et ₂ O	15.1 -3.2 (Me ₃ Si), 48.5 (Me ₂ Ge) 26.6, 29.7, 40.5 56.1, 61.7, 63.8	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ II-13 * }	100 8	s.Lit.44 Vers.78
89	THF	15.2 -3.4 (Me ₃ Si), 48.5 (Me ₂ Ge) 21.4, 28.8 32,4, 37.2 68, 72, 75	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ II-13 * }	100 56	s.Lit.44 Vers. 78

* Zur Aufarbeitung destilliert man bei RT/ÖV alle leichtflüchtigen Produkte ab und nimmt vom Rückstand ein ¹H-NMR-Spektrum auf (90 MHz, RT).

- 1) Die Identifizierung der Verbindung (II-13) erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch (siehe Vers. 78).
- 2) Die Ausbeutewerte beziehen sich auf entstandenes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$.
- 3) Auf die Isolierung der Verbindung (II-20) wurde wegen der erfolglosen Umkristallisation (zahlreiche Nebenprodukte) verzichtet.

Ergebnis:

Die thermische Zersetzung der Verbindung (II-6) führt unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ zu einem N-substituierten Germaketimin (II-6M), das sich unter 1.3-Umlagerung einer Me_3Si -Gruppe zum Vierring (II-13) schließt.



Lsm. Ausbeute v. (II-13)	
Bz	0 (%)
Et_2O	8
THF	56

Eine exakte Ausbeutebestimmung der Verbindung II-20 war wegen zahlreicher Nebenprodukte und ungünstiger NMR-Signallagen nicht möglich.

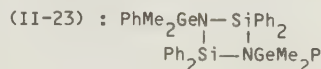
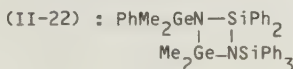
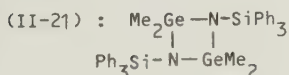
Versuche 90-93: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-triphenylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagerma-cyclopenten (II-7).

Die Titelverbindung (II-7), gelöst in 1.5 ml Lösungsmittel, wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 180 min bei der Temperatur T thermolysiert. Die Einzelheiten sind der Tabelle zu entnehmen.

Vers.-Nr.	Lsm.	T(°C)	Edukt (mg/mmol)
90	THF	5	110/0.19
91	Et ₂ O	5	132/0.23
92	Bz	5	60/0.10
92 a	Bz	25	50/0.09
93	Pe/Bz (9/1)	25	52/0.09

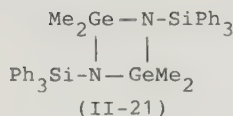
Ein nach der Thermolyse vom Reaktionsgemisch gemessenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, Raumtemp., chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS, nur Me₂Ge-Bereich):

Ver.-Nr.	Lsm.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb.(%)	Charakt.
90	THF	15.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		29.5 (Me ₂ Ge)	(II-23)	100	s.u.
91	Et ₂ O	15.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		29.5 (Me ₂ Ge)	(II-23)	100	s.u.
92	Bz	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		14.2 (Me ₂ Ge)	(II-21)	56	s.u.
		28.8 (Me ₂ Ge)	(II-23)	24	s.u.
		103, 23.7 (Me ₂ Ge)	(II-22)	20	s.u.
93	Pe/Bz (9/1)	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		15.2 (Me ₂ Ge)	(II-21)	100	s.u.



Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand. Er wurde mit 1 ml kaltem Pentan (-78°C) ausgewaschen, und am HV bei RT getrocknet.

Charakterisierung von 1.3-Bis(triphenylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-21) aus Versuch 93:



farblose Kristalle

Ep.: 207°C

Analysen: $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	63.87	5.63	3.72	752.17
gef.	62.32	5.49	4.28	752 (MS)

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	15.5	630 (m)	665 (m)
Bz	14.2	637 (m)	701 (m)
Zuordnung: Me_2Ge		Ph_3Si	

Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
752	Si_2Ge_2	$(\text{M})^+$	9
737	Si_2Ge_2	$(\text{M}-\text{Me})^+$	96
675	Si_2Ge_2	$(\text{M}-\text{Ph})^+$	5
650	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me}_2\text{Ge})^+$	57
635	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me}_2\text{Ge}, \text{Me})^+$	46
573	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me}_2\text{Ge}, \text{Ph})^+$	11
419	Si_2Ge	$(\text{PhSiNGeMe}_2\text{NSiPh}_2)^+$	10
378	Si_2	$(\text{Ph}_2\text{SiNSiPh}_2)^+$	52
300	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiPh}_2)^+$	38
259	Si	$(\text{Ph}_3\text{Si})^+$	65
243	Ge	$(\text{MeGePh}_2)^+$	100
181	Ge	$(\text{Me}_2\text{GePh})^+$	82
135	Si	$(\text{Me}_2\text{SiPh})^+$	14
77	C	(Ph)	11

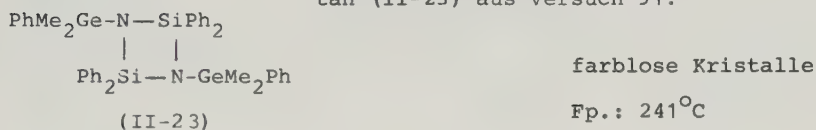
Metastabile peaks

m*gef.	m*ber.	mögl.Übergang	elim.Neutralteilchen
724.5	724.30	754 ⁺ -13 739 ⁺	Me
620.0	620.35	650 ⁺ -15 635 ⁺	Me

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756
ber. %	13.4	7.4	38.7	30.9	85.2	37.8	100	67.7	84.2	43.8	34.3
gef. %	13.8	9.8	39.7	28.3	84.3	55.6	100	68.7	79.4	45.8	35.3

Charakterisierung von 1.3-Bis(dimethylphenylgermyl)-2.2.4.4-tetraphenyl-1.3.2.4-diazadisilacyclobutan (II-23) aus Versuch 91:



Analysen: C₄₀H₄₁N₂Ge₂

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	63.87	5.63	752.17
gef.	61.00	5.36	752 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

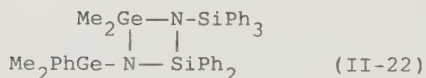
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	29.5	630 (m)	681 (m)
Bz	28.8	640 (m)	698 (m)
Zuordnung:	Me ₂ Ge	Ph	

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
752	Si ₂ Ge ₂	(M) ⁺	1
660	Si ₂ Ge ₂	(M-Me, Ph) ⁺	3
645	Si ₂ Ge ₂	(M-2Me, Ph) ⁺	4
583	Si ₂ Ge ₂	(M-2PhMe) ⁺	100
496	SiGe	(M-2Ph, Me ₂ Ge) ⁺	5
481	SiGe	(M-2Ph, Me ₂ Ge, Me) ⁺	19
319	Ge	(Ph ₃ GeMe) ⁺	12
304	Ge	(Ph ₃ Ge) ⁺	18
243	Ge	(Ph ₂ GeMe) ⁺	60
181	Ge	(Me ₂ GePh) ⁺	52

Charakterisierung II-22 (vgl. nächste Seite)

Anm.: Vers.92: Es gibt zwei kleine unbekannte Signale im Me₂Ge-Bereich (10.3, 23.7 Hz); vermutlich handelt es sich um die Verbindung (II-22) (s.u.), die durch [2+2]-Cycloaddition von (II-7M) an (II-7M') entsteht.

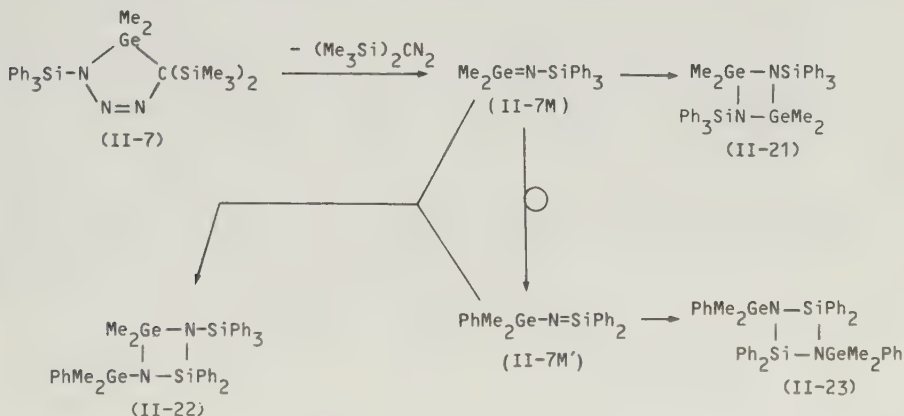


Ausbeuteverteilung:

Vers.- Nr	Lsm.	T (°C)	% Ausbeute		
			(II-21)	(II-22)	(II-23)
90	THF	5	0	0	100
91	Et ₂ O	5	0	0	100
92	Bz	5	56	24	20
92a	Bz	25	92	0	8
93	Pe/Bz (9:1)	25	100	0	0

Ergebnis:

Die Verbindung (II-7) zersetzt sich thermisch unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ in ein N-substituiertes Germaketimin (II-7M), das zu zwei verschiedenen Vierlingen dimerisiert, die sich aus dem Germaketimin (II-7M) bzw. aus dem daraus durch 1.3-Umlagerung einer Phenylgruppe entstehendem Silaketimin (II-7M') bilden:



Anm.: Vers. 92a:

Bei einer Kontrollthermolyse der Verbindung (II-7) bei RT in Benzol entstand die Verbindung (II-21) in 92%iger Ausbeute.

Versuch 94: Thermolyse von Bis[4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopentenyl-(3)]-dimethylsilan (II-10).

142 mg (0.21 mmol) der Titelverbindung (II-10), gelöst in 1ml THF, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 10 min. auf 50°C erhitzt. Nach der Thermolyse zeigt ein ¹H-NMR-Spektrum folgende Signale (chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

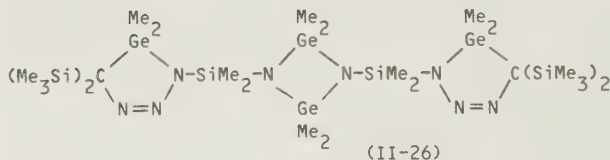
15.2 (Me₃Si)CN₂ und 7.9 (4xMe₃Si), 13.5 (2xMe₂Si), 50.6 Hz (2xMe₂Ge; II-26; 5-Ring) sowie 54.8 (2xMe₂Ge; II-26; 4-Ring). Die Umsatzbestimmung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch; ausgemessen werden die Signalf Flächen von (Me₃Si)₂CN₂ sowie die des Produktes, das sich quantitativ gebildet hat.

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lsm. und des gebildeten (Me₃Si)₂CN₂ im HV bei Raumtemperatur verbleibt ein farbloser Rückstand.

Anm.: Erhitzt man die Titelverbindung (II-10) weitere 50 min. auf 70°C, so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum etwas kleinere und breitere Signale bei 7.8 (Me₃Si), 13.4 (Me₂Si), 50.7 (Me₂Ge), 54.4 (Me₂Ge) und 15.2 (Me₃Si)₂CN₂;

Bei weiterer Thermolyse (2 Std. auf 70°C) von (II-10) zeigt das ¹H-NMR-Spektrum noch kleinere und breitere Signale von 8.0 (Me₃Si) 49.0 (Me₂Ge) und 15.2 (Me₃Si)₂CN₂ (s. u.).

Charakterisierung von 1.3-Bis[4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten-3-yl-dimethylsilyl] 2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-26)



Analysen: C₂₆H₇₂N₈Si₆Ge₄

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	32.67	7.59	11.72	955.39
gef.	30.66	7.52	-	-

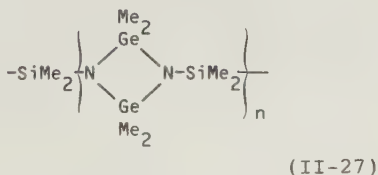
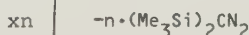
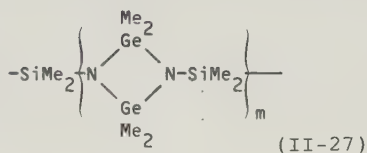
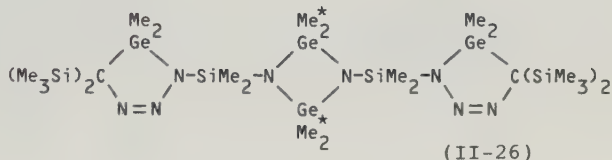
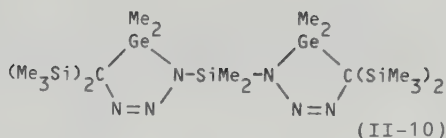
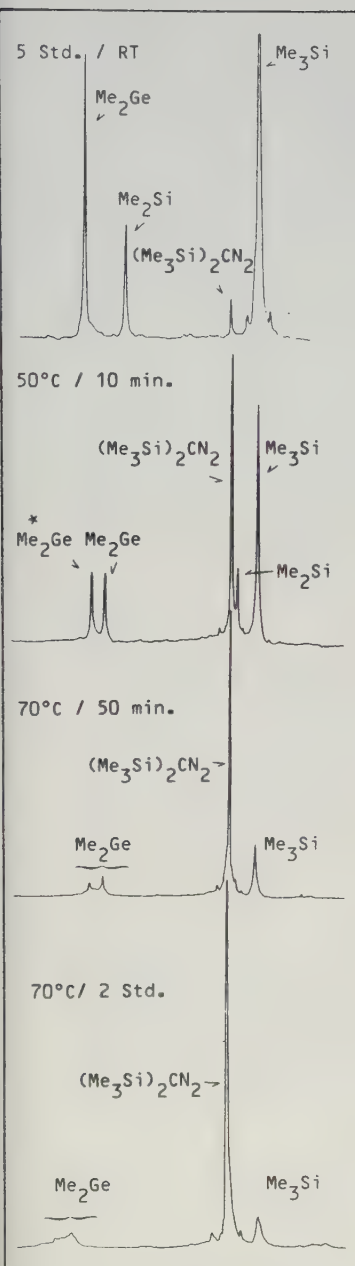


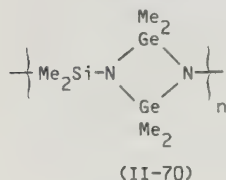
Abb. 3: ¹H-NMR-Spektren der Thermolyse der Verbindung II-10 in THF bei 50 und 70°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

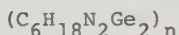
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
THF	7.9	13.5	50.6	54.8
Et ₂ O	7.2	13.0	50.2	54.0
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Si	Me ₂ Ge	Me ₂ Ge

Im MS gab es keinen M⁺ peak

Analyse des polymeren Produkts (nach langer Thermolyse)



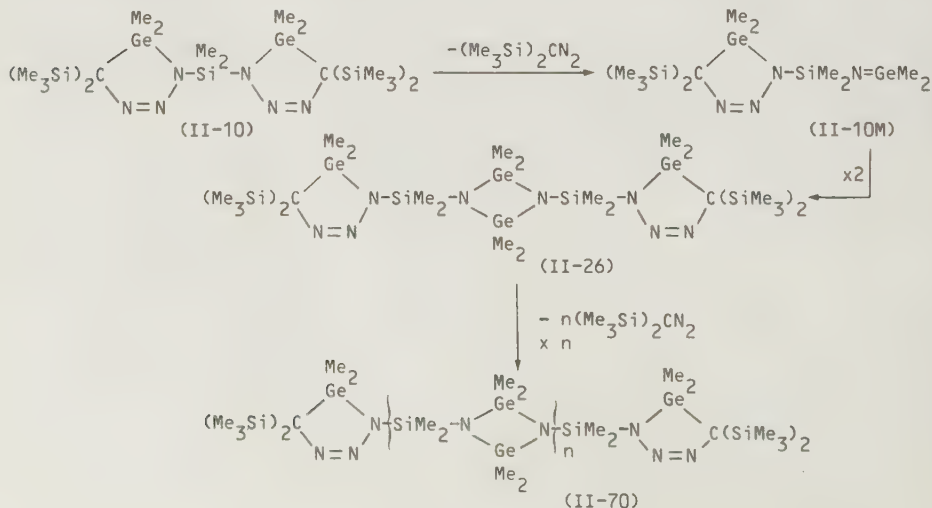
schwach gelbes Öl



	%C	%H	%N
ber.	29.20	7.29	11.34
gef.	29.79	7.20	-

Ergebnis:

Von der Titelverbindung (II-10) zersetzt sich thermisch zunächst nur ein Ring unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan in ein N-substituiertes Germaketimin, das sofort dimerisiert (1. Thermolyse 50°C/10 min.). Dieses Dimere (II-26) polymerisiert unter verschärften Thermolysebedingungen (70°C) nach erneuter Diazomethanabspaltung zu Oligo- bzw. Polymeren des Typs (II-70).



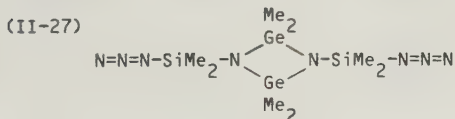
Versuche 95 und 96: Thermolyse von 3-Azidodimethylsilyl-4.4-dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-9).

Die Titelverbindung (II-9), gelöst in 1.5 ml Benzol bzw. Et₂O, wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen eine Stunde bei Raumtemperatur gehalten.

Vers.-Nr.	Lsm.	Edukte (mg/mmol)
95	Bz	120/0.30
96	Et ₂ O	77/0.19

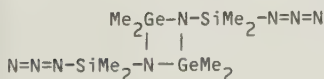
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal von (Me₃Si)₂CN₂ sowie weitere Signale (90 MHz, Raumtemp., chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers. Nr.	Lsm.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
95	Bz	7.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		0.0 (Me ₂ Si), 46.6 (Me ₂ Ge)	(II-27)	100	s.u.
96	Et ₂ O	15.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	s.Lit.44
		12.4 (Me ₂ Si), 2.9 (Me ₂ Ge)	(II-27)	100	s.u.



Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten Bis(trimethylsilyl)diazomethans im ÖV verbleibt ein schwach gelber Rückstand. Bei -78°C erhält man aus Pentan farblose Kristalle.

Charakterisierung von 1.3-Bis(azidodimethylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-27):



(II-27)

farblose Kristalle

Fp.: 42°C

sehr luftempfindlich

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et_2O	12.4	62.9
Bz	0.0	46.6
Zuordnung: Me_2Si Me_2Ge		

Massenspektrum (15 eV):

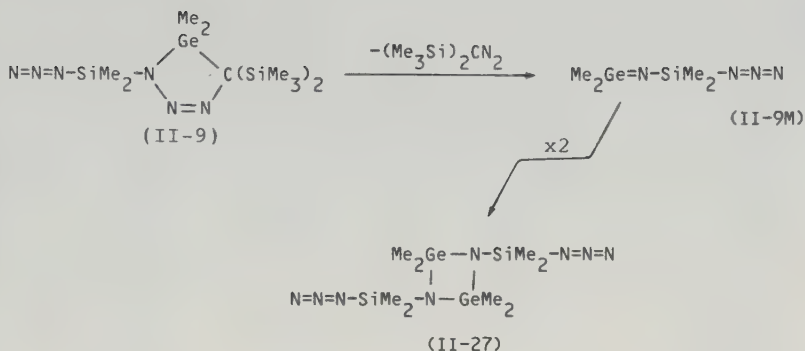
m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
434	Si_2Ge_2	$(\text{M})^+$	20
419	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	100
392	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$	15
335	Si_2Ge	$(\text{M}-2\text{N}_2, \text{Me})^+$	5
176	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2)^+$	15
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	30
42	N	$(\text{N}_3)^+$	34

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438
ber. %	15.7	3.5	43.3	21.3	90.3	35.9	100	43.2	78.5	22.0	28.3
gef. %	15.8	5.8	46.3	23.3	90.3	36.6	100	42.9	78.6	20.9	27.2

Ergebnis:

Die Verbindung (II- 9) zersetzt sich unabhängig vom Lösungsmittel unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan in ein N-substituiertes Germaketimin, das sofort dimerisiert:



Versuche 97-106: Kinetik des Zerfalles von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Ether bzw. Benzol (R = ^tBu(II-1), Me₃Si (II-2), ^tBuMe₂Si (II-3), ^tBu₂MeSi (II-4) und (Me₃Si)₂N-SiMe₂ (II-5)).*)

Etwa 100 mg der Titelverbindungen (II-A) werden jeweils in 1.0 ml Et₂O bzw. Benzol im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den Temperaturen (T) thermolysiert.

Vers.-Nr.	R	T(°C)	Lsm.	Edukte (mg/mmol)
97	^t Bu	100	Et ₂ O	120/0.33
98	^t Bu	100	Bz	92/0.26
99	Me ₃ Si	70	Et ₂ O	110/0.29
100	Me ₃ Si	70	Bz	128/0.34
101	^t BuMe ₂ Si	70	Et ₂ O	110/0.26
102	^t BuMe ₂ Si	70	Bz	98/0.23
103	^t Bu ₂ MeSi	70	Et ₂ O	115/0.25
104	^t Bu ₂ MeSi	70	Bz	79/0.17
105	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	60	Et ₂ O	68/0.12
106	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂	50	Bz	57/0.11

Die Auswertung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch; ausgemessen werden die Signalflächen von (Me₃Si)₂CN₂ und der Ausgangsverbindung (II-A). Im Falle von R = ^tBu werden die Signalflächen der Ausgangsverbindung (II-1) (^tBu-Signal) und die des Thermolyseprodukts (II-12) ausgemessen.

*) R = ^tBu₃Si siehe Versuch 70a

Auswertung:

Vers.Nr.	R	Lsm.	T ₁ (°C)	k 10 ⁴ (s ⁻¹)	τ _{1/2} (min)
97	^t Bu	Et ₂ O	100	5.37	21.5
98	^t Bu	Bz	100	4.42	26.2
99	Me ₃ Si	Et ₂ O	70	4.85	23.8
100	Me ₃ Si	Bz	70	6.36	18.1
101	^t BuMe ₂ Si	Et ₂ O	70	7.58	15.2
102	^t BuMe ₂ Si	Bz	70	7.20	16.1
103	^t Bu ₂ MeSi	Et ₂ O	70	4.59	23.3
104	^t Bu ₂ MeSi	Bz	70	3.13	23.0
70a	^t Bu ₃ Si	Et ₂ O	0	3.73	30.9
105	(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂	Et ₂ O	60	11.93	9.7
106	(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂	Bz	50	1.82	63.5
106a ^{*)}	(Me ₃ Si)N-GeMe ₂	Et ₂ O	80	1.6	70

^{*)} Wegen der zahlreichen Nebenprodukte sind die Werte (k, τ) wenig geeignet.

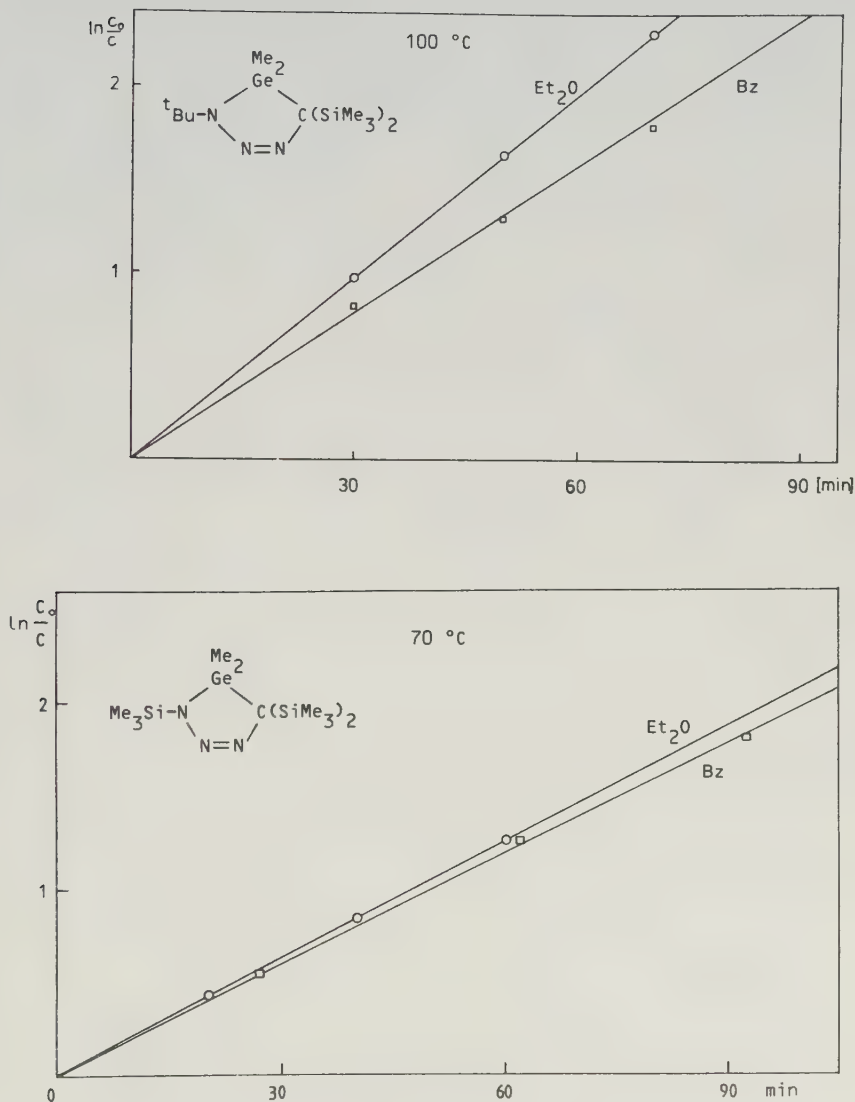


Abb. 4 Kinetik des Zerfalles von 4.4-Dimethyl-3-tert.-butyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-1) bei 100 °C (oben) und 4.4-Dimethyl-3-trimethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2) bei 70 °C (unten) in Ether (O) bzw. Benzol ($\square$).

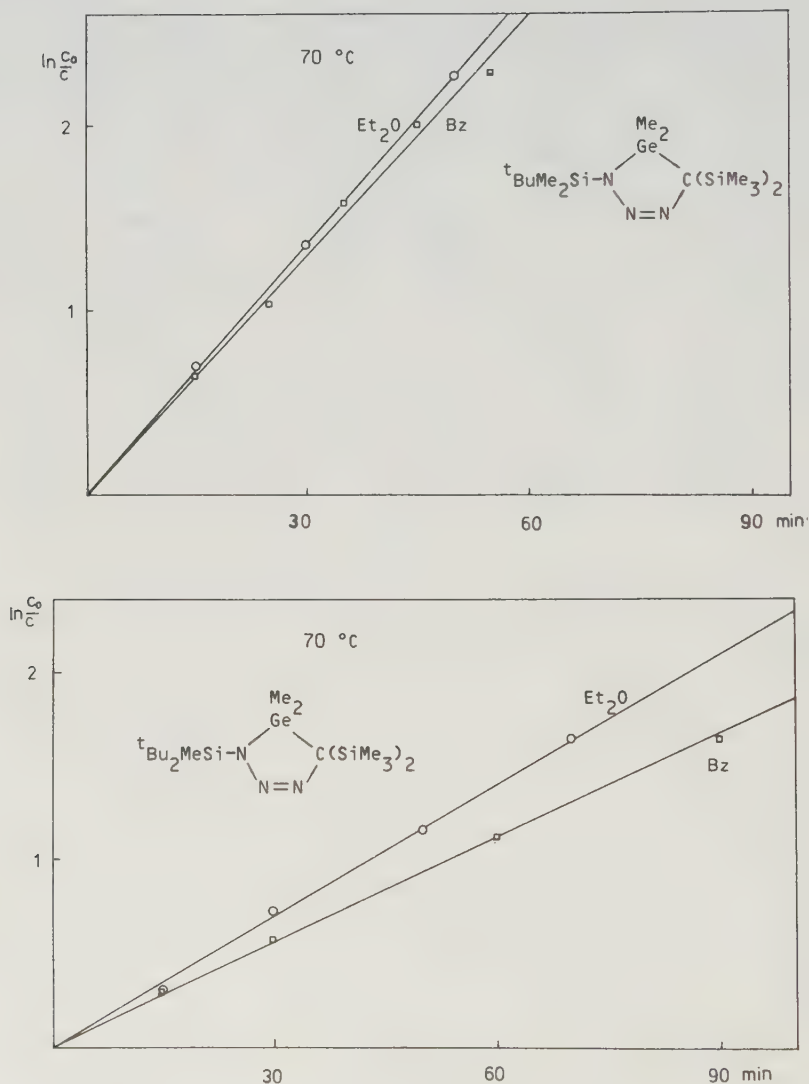


Abb. 5 Kinetik des Zerfalles von 4,4-Dimethyl-3-tert.-butyldimethylsilyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-triazagermacyclopenten (II-3) (oben) und 4,4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-triazagermacyclopenten (II-4) bei 70 °C in Ether (o) und Benzol (□).

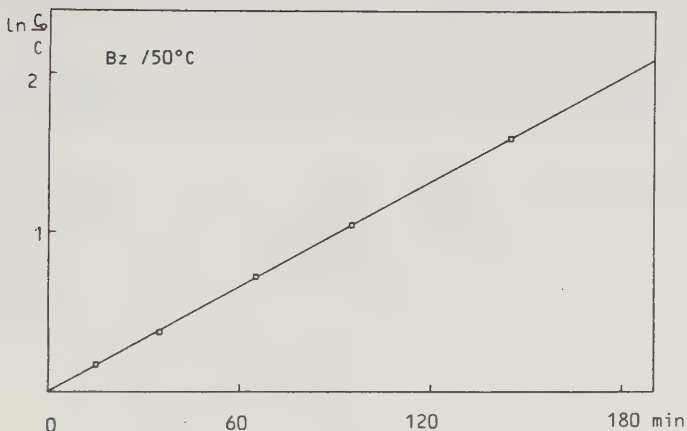
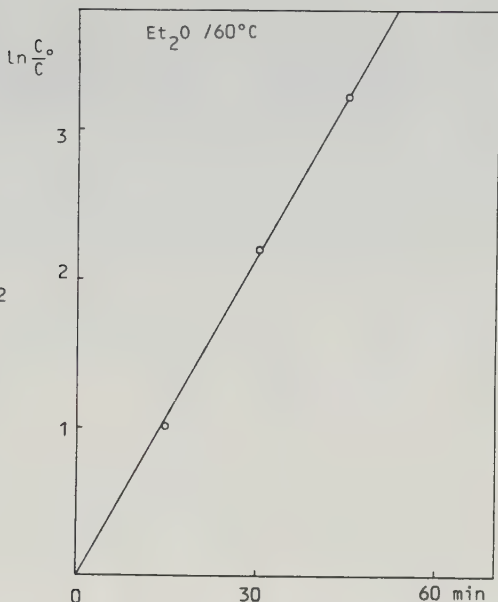
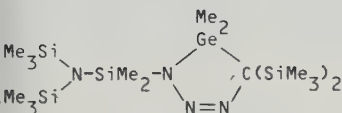


Abb. 6 Kinetik des Zerfalles von 4,4-Dimethyl-3-bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-triazagermacyclopenten (II-5) in Ether bei 60°C (oben) und in Benzol bei 50°C (unten).

Ergebnis: Die Thermolyse der Verbindungen (I-A) verläuft unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2^*)$ weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel nach 1. Ordnung unter Bildung N-substituierter Germaketimine, die sofort dimerisieren.

*) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ Cyclisierung

Versuche 107-109: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2)* in Gegenwart von Trimethylsilylazid.

Etwa 300 mg der Titelverbindung (II-2)* und der ein bis dreifache Überschuß (s.u.) an Trimethylsilylazid werden in 1.5 ml Lsm. gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C 2 Std. thermolysiert.

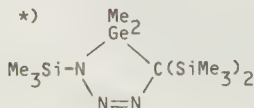
Vers.- Nr.	Lsm.	Edukte (mmol)		
		(II-2)*	Me ₃ SiN ₃	((II-2): Me ₃ SiN ₃)
107	Bz	0.11	1.78	(1:1.6)
108	THF	0.89	2.52	(1:2.3)
109	Bz/THF (9/1)	0.87	2.00	(1:2.3)

Nach der Thermolyse zeigen die ¹H-NMR-Spektren in allen Fällen das Signal von (Me₃Si)₂CN₂, überschüssiges Me₃SiN₃, sowie weitere Signale (s.u.).

Die Ausbeuten werden über das Verhältnis der Produkte zu dem Bis(trimethylsilyl)diazomethansignal bestimmt (90 MHz, Raumtemperatur, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers.- Nr.	Lsm.	Chem.Verschiebung	Zuordnung**)	Ausb. Charakt. (%)
107	Bz	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	97 s.Lit.44
		12.7(Me ₃ SiC), 29.8(Me ₃ SiN)	(II-6)	3 s.Vers.68
		36.6(Me ₂ Ge), 42.2(Me ₂ Ge)		
		15.1(Me ₃ Si), 38.8(Me ₂ Ge)	(A-6)	7.6 s.Lit.37
		20.5, 22.5, 48.1, 53.5	(A-9)	12.9 s.Vers.119
			(II-14)+(II-15)	49.7 s.u.
108	THF	22.5(Me ₃ Si), 26.4(Me ₂ Ge)	(II-29)	26.8 s.u.
		15.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		7.8(Me ₃ Si), 45.8(Me ₂ Ge)	(II-13)	85 s.Vers.78
109	Bz/THF (9/1)	7.5	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		7.8(Me ₃ Si), 45.6(Me ₂ Ge)	(II-13)	80 s.Vers.78

*)



**) Formeln siehe nächste Seite

UV-Spektrum: siehe Tab. 6

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
306	Si ₂ Ge	(M) ⁺	27
291	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	3
283	Si ₂ Ge	(M-Me, N ₂) ⁺	5
193	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₃) ⁺	12
176	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₂) ⁺	100
161	SiGe	(MeGeNSiMe ₂) ⁺	24
146	SiGe	(MeGeNSiMe) ⁺	19
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	8
100	Si	(Me ₂ SiN ₃) ⁺	62
87	Si	(Me ₃ SiN) ⁺	11
85	Si	(MeSiN ₃) ⁺	13
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	99

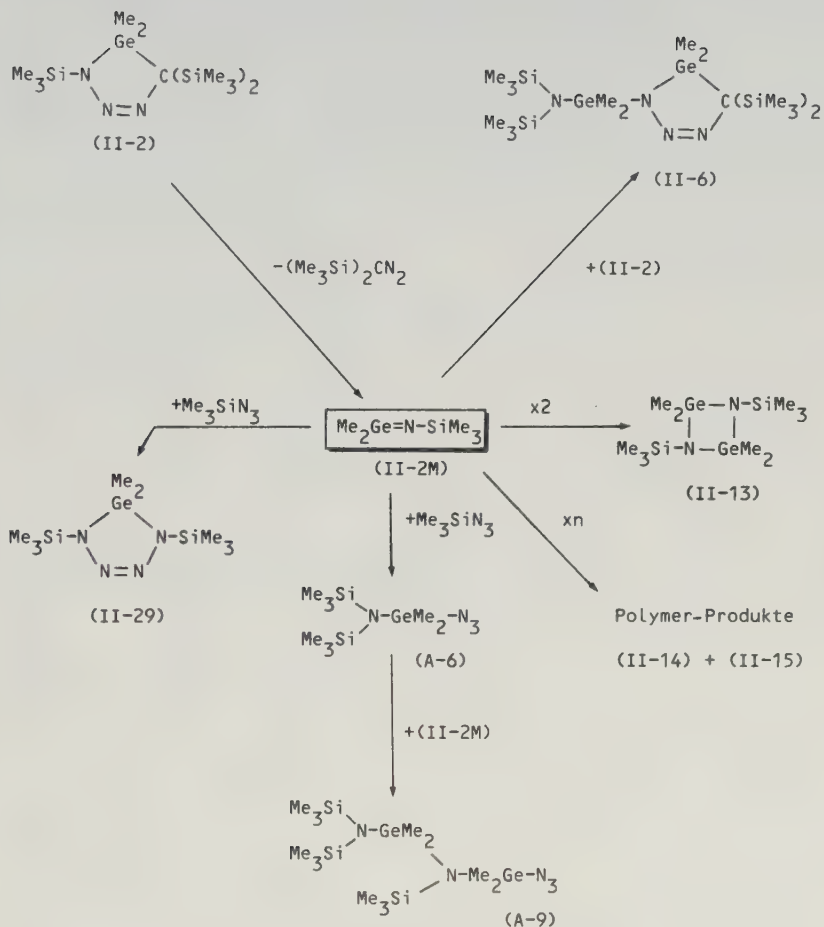
MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	302	303	304	305	306	307	308	309
ber. %	50.6	10.4	72.0	33.6	100	20.9	27.1	5.0
gef. %	50.7	10.1	74.0	33.9	100	18.6	26.5	n.b.

Ergebnis:

Die Verbindung (II-29) entsteht durch [2+3]-Cycloaddition von Trimethylsilylazid Me₃SiN₃ an das Germaketimin Me₂Ge=N-SiMe₃ (II-2M), das aus der Verbindung (II-2) in nur 26.8 %-iger Ausbeute^{*)} entsteht. Die [2+3]-Cycloaddition von Me₃SiN₃ an (II-2M) wird in THF bzw. in THF-haltiger unpolarer Lösung nicht beobachtet, wie folgendes Schema zeigt:

*) siehe Tabelle



Mengenverhältnisse (%)

Vers.-Nr.	Lsm.	(II-29)	(II-13)	(II-6)	(A-6)	(A-9)	(II-14) (II-15)
107	Bz	26.8	0	3.0	7.6	12.9	49.7
108	THF	0	85	0	0	0	15
109	Bz/THF	0	80	0	0	0	20

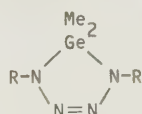
Versuche 110-113: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Gegenwart von Aziden RN_3 ($R = {}^tBuMe_2Si$ (II-3), ${}^tBu_2MeSi$ (II-4), Ph_3Si (II-7) und $(Me_3Si)_2NSiMe_2$ (II-5)).

Etwa 200 mg der Titelverbindung (II-A) und der 0.0- bis 0.7-fache Überschuß (s.u.) an Azid RN_3 werden in 1.5 ml Benzol gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei der Temperatur T 2 Std. thermolysiert.

Vers.- Nr.	R	T (°C)	Edukte (mmol)		
			(II-A)	RN_3	((II-A): RN_3)
110	${}^tBuMe_2Si$	70	0.56	0.79	(1:1.4)
111	${}^tBu_2MeSi$	70	0.43	0.73	(1:1.7)
112	Ph_3Si	RT	0.35	0.35	(1:1.0)
113	$(Me_3Si)_2N-SiMe_2$	50	0.28	0.34	(1:1.2)

Nach der Thermolyse zeigen die ${}^1H$ -NMR-Spektren die nachfolgend aufgeführten Signale der quantitativ gebildeten Verbindungen (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

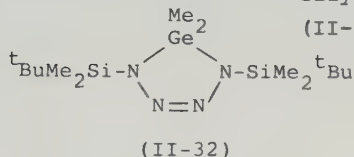
Ver.- Nr	R	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
110	${}^tBuMe_2Si$	7.2	$(Me_3Si)_2CN_2$	100	s.Lit 44
		21.8 (Me_2Si), 37.9 (Me_2Ge)	(II-32)	100	s.u.
		95.5 (${}^tBu$)			
111	${}^tBu_2MeSi$	7.2	$(Me_3Si)_2CN_2$	100	s.Lit 44
		-0.4 ($MeSi$), 36.9 (Me_2Ge)	(II-34)	100	s.u.
		99.4 (${}^tBu$)			
112	Ph_3Si	7.2	$(Me_3Si)_2CN_2$	100	s.Lit 44
		-13.8 (Me_2Ge)	(II-37)	100	s.u.
113	$(Me_3Si)_2N-SiMe_2$	7.2	$(Me_3Si)_2CN_2$	100	s.Lit 44
		24.4 (Me_3Si), 33.9 (Me_2Si)	(II-38)	100	s.u.
		43.5 (Me_2Ge)			



$R = {}^tBuMe_2Si$ (II-32) Ph_3Si (II-37)
 ${}^tBu_2MeSi$ (II-34) $(Me_3Si)_2NSiMe_2$ (II-38)

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels, überschüssigen Azids sowie des gebildeten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bleiben farblose Kristalle zurück. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(tert.-butyldimethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetrazagermacyclopenten (II-32):



farblose Kristalle

Fp.: 103°C

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	43.24	9.39	14.39	388.92
gef.	42.72	11.48	13.67	390 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

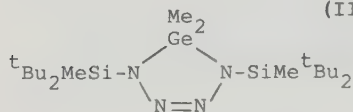
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	17.9	48.0	85.4
Bz	21.8	37.9	95.5
Zuordnung:	Me_2Si	Me_2Ge	t^-BuSi

UV-Spektrum: siehe Tab. 6

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
390	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	75
375	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	1
333	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{C})^+$	8
203	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2\text{CMe})^+$	21
176	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2)^+$	100
161	SiGe	$(\text{MeGeNSiMe}_2)^+$	9
115	Si	$(\text{Me}_3\text{CMe}_2\text{Si})^+$	95
85	Si	$(\text{Me}_3\text{SiC})^+$	7
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	85
57	C	$(\text{Me}_3\text{C})^+$	2

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetrazagermacyclopenten (II-34):



(II-34)

farblose Kristalle

Fp.: 152°C

Analysen: C₂₀H₄₈N₄Si₂Ge

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	50.74	10.23	11.83	473.42
gef.	49.38	10.06	12.07	474 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et ₂ O	0.0	34.2	98.0
Bz	-0.4	36.9	99.4
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu ₂ Si

UV-Spektrum: siehe Tab. 6

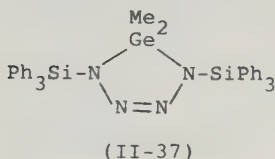
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
474	Si ₂ Ge	(M) ⁺	72
417	Si ₂ Ge	(M- ^t Bu) ⁺	4
260	SiGe	(Me ₂ GeNSi ^t Bu ₂) ⁺	6
245	SiGe	(MeGeNSi ^t Bu ₂) ⁺	20
218	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ^t Bu) ⁺	88
202	SiGe	(MeGeNSiMe ^t Bu) ⁺	2
157	Si	(^t Bu ₂ MeSi) ⁺	63
142	Si	(^t Bu ₂ Si) ⁺	9
115	Si	(^t BuMe ₂ Si) ⁺	36
100	Si	(^t BuMeSi) ⁺	6
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Metastabile peaks

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfall		elim. Neutralteilchen
366.0	366.85	474 ⁺ -57	417 ⁺	^t Bu
128.0	128.43	157 ⁺ -15	142	Me

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(triphenylsilyl)-
1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten
(II-37).



farblose Kristalle

Fp.: 157°C

Analysen: C₃₈H₃₆N₄Si₂Ge

	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	67.37	5.36	8.32	677.52
gef.	65.33	5.36	8.11	678 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et ₂ O	-12.9	650 (m)
Bz	-13.8	verd.
THF	-14.4	650 (m)
Zuordnung:	Me ₂ Ge	Ph

UV-Spektrum: siehe Tab. 6

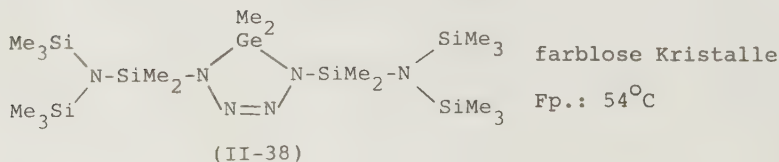
Massenspektrum 70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
678	Si ₂ Ge	(M) ⁺	1
650	Si ₂ Ge	(M-N ₂) ⁺	15
635	Si ₂ Ge	(M-N ₂ ,Me) ⁺	11
601	Si ₂ Ge	(M-Ph) ⁺	3
574	Si ₂ Ge	(Ph ₃ SiGeMe ₂ NSiPh ₃) ⁺	4
361	SiGe	(MeGeNSiPh ₃) ⁺	2
301	Si	(Ph ₃ SiN ₃) ⁺	62
259	Si	(Ph ₃ Si) ⁺	100
224	Si	(Ph ₂ SiN ₃) ⁺	19
182	Si	(Ph ₂ Si) ⁺	28
147	Si	(PhSiN ₃) ⁺	6
105	Si	(PhSi) ⁺	29

Metastabile Peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
624.0	614.15	679-28 651	N ₂
223.0	222.86	301-42 259	N ₃
127.0	127.89	224-77 182	Ph

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1.4-bis[bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylsilyl]-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-38):



Analysen: $C_{18}H_{54}N_6Si_6Ge$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	36.29	9.14	14.12	595.81
gef.	36.24	9.11	13.22	596 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	Chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	20.1	32.7	54.4
Bz	24.4	33.9	43.5
Zuordnung: $(Me_3Si)_2N$ Me_2Si Me_2Ge			

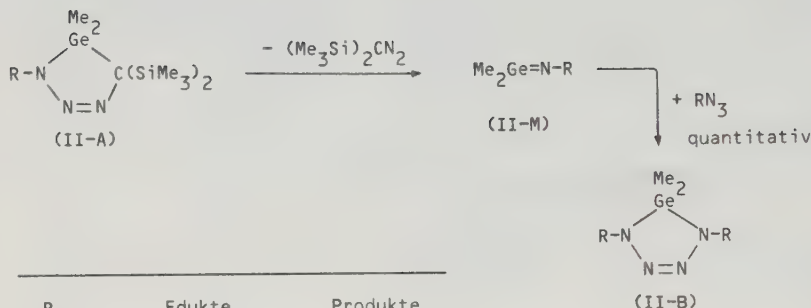
UV-Spektrum: siehe Tab. 6

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
596	Si_6Ge	$(M)^+$	16
581	Si_6Ge	$(M-Me)^+$	9
321	Si_4Ge	$(M-Me, N(SiMe_3)_2)^+$	77
245	Si_3	$((Me_2Si)Me_3SiNSiMe_2N_3)^+$	25
218	Si_3	$(Me_3Si)_2NSiMe_2)^+$	25
203	Si_3	$(Me_3SiN(SiMe_2))^+$	23
188	Si_3	$(Me_2SiN(SiMe_2))^+$	20
130	Si_2	$((Me_2Si)_2N)^+$	78
119	Ge	$(Me_3Ge)^+$	13
100	Si	$(Me_2SiN_3)^+$	17
73	Si	$(Me_3Si)^+$	100

Ergebnis:

Die symmetrischen Tetraazagermacyclopentene ((II-32), (II-34), (II-37) und (II-38)) entstehen durch [2+3]-Cycloaddition der Azide ($^tBuMe_2SiN_3$ (A-3), $^tBu_2MeSiN_3$ (A-4), Ph_3SiN_3 (A-7) und $(Me_3Si)_2N-SiMe_2N_3$ (A-5)) an $Me_2Ge=N-SiR_3$ (II-M) (aus den Verbindungen (II-A)) in quantitativer Ausbeute:



R	Edukte (II-A)	Produkte (II-B)
$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	(II-3)	(II-32)
$t\text{Bu}_2\text{MeSi}$	(II-4)	(II-34)
Ph_3Si	(II-7)	(II-37)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$	(II-5)	(II-38)

Versuch 114: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Thermolyse der lithiierten Verbindung in Gegenwart von Tri-tert.-butylsilylazid.

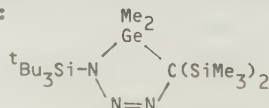
Zu einer auf -10°C gekühlten Lösung von 1.430 g (3.40 mmol) $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1.82 g (7.45 mmol; Stöchiom.; 1:2.2) Tri-tert.-butylsilylazid in 75 ml Et_2O tropft man 3.40 mmol einer Lösung von n-Butyllithium in 10 ml Et_2O und rührt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur.

Das Lösungsmittel wird bei -10°C auf ca. 20 ml eingengt. Dann wird sofort bei RT ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, das im Me_3Si - und Me_2Ge -Bereich folgende Signale zeigt (chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Chem. Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
12.6 (Me_3Si), 64.9 (Me_2Ge)	(II-8)	38 (17)*	s. Vers. 70a,b
19.7 (Me_3Si), 31.0 (Me_2Ge)	$\text{Me}_2\text{GeBuCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	57 (58)*	s. Vers. 10
15.1 (Me_3Si)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	5 (25)*	s. Lit. 44

* Ausbeute nach 5 min.

II-8 :



Ein nach 5 min. bei RT gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Abnahme von (II-8) und Zunahme von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$.

Die Summe der Ausbeuten an (II-8) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bleibt nahezu konstant (43% vor Thermolyse; 42% danach).

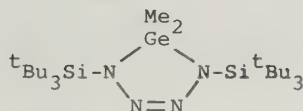
Nach der Thermolyse (RT, 30 min.) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum bei 62.5 Hz (Me_2Ge) ein neues Signal, das der Verbindung (II-36) zugeordnet werden kann.

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lsm. und des überschüssigen Tri-tert.-butylsilylazids bei 50°C verbleibt ein schwach gelber zähflüssiger Rückstand. Man nimmt diesen mit 20 ml Pentan auf, frittet vom LiBr ab und wäscht 3 mal mit Pentan, das jedesmal zurückkondensiert wird.

Bei -78°C erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.65g der Verbindung (II-36) (1.16mmol; 34%)

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-36):



farblose Kristalle

Fp.: 132°C

(II-36)

Analysen: $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	56.01	10.58	10.05	557.60
gef.	53.96	10.41	9.32	558 (MS)

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz), Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Et_2O	75.4	106.9
Bz	63.7	111.0
Zuordnung:	Me_2Ge	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$

UV-Spektrum: siehe Tab. 6

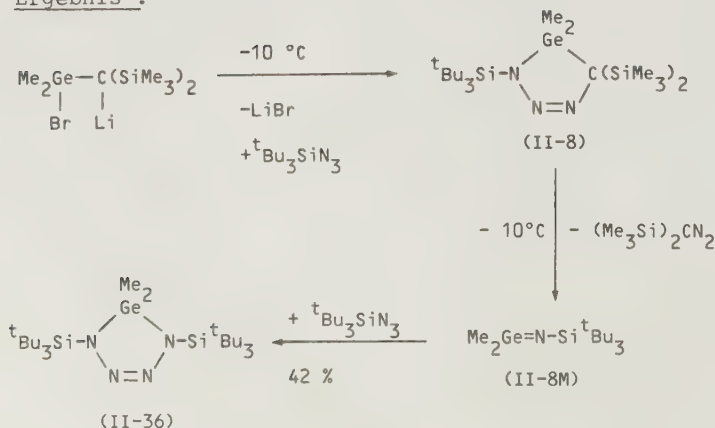
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
558	Si ₂ Ge	(M) ⁺	11
543	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	1
501	Si ₂ Ge	(M-tBu) ⁺	7
260	Ge	(Me ₂ GeNSi ^t Bu ₂) ⁺	100
199	Si	(^t Bu ₃ Si) ⁺	11
184	Si	(^t Bu ₂ SiCMe ₂) ⁺	30
142	Si	(^t Bu ₂ Si) ⁺	27
115	Si	(^t BuSiMe ₂) ⁺	60
100	Si	(^t BuSiMe) ⁺	30
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	20
42	C	(Me ₂ C) ⁺	14

Metastabile Peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallschritt	elim. Neutralteilchen
450.0	450.81	559→502	^t Bu
93.5	93.13	142→115	CMe

Ergebnis :



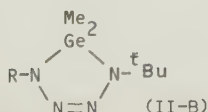
Versuche 115-118: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(tri-methylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) in Gegenwart von tert.-Butylazid
R = Me₃Si (II-2), ^tBuMe₂Si (II-3), ^tBu₂MeSi (II-4) und (Me₃Si)₂N-GeMe₂ (II-6).

Die Titelverbindung und tert.-Butylazid werden in 1.5 ml Benzol gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei der Temperatur T 2 Stunden thermolysiert:

Vers.- Nr.	R	T(°C)	Edukte (mmol)		(II-A) : ^t BuN ₃
			(II-A)	^t BuN ₃	
115	Me ₃ Si	70	1.67	2.68	1:1.6
116	^t BuMe ₂ Si	70	0.33	1.31	1:4.0
117	^t Bu ₂ MeSi	70	0.46	1.10	1:2.4
118	(Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂	85	0.36	1.24	1:3.3

Nach der Thermolyse zeigen die ¹H-NMR-Spektren die unten beschriebenen Signale der in allen Fällen quantitativ gebildeten Verbindungen (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

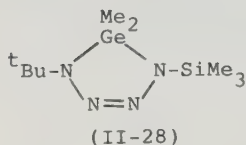
Vers.- Nr.	R	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. Charakt. (%)
115	Me ₃ Si	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		23.9(Me ₃ Si), 31.0(Me ₂ Ge)	} (II-28)	100 s.u.
		116(^t Bu)		
116	^t BuMe ₂ Si	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		17.3(Me ₂ Si), 34.4(Me ₂ Ge)	} (II-33)	100 s.u.
		92.3(^t BuSi), 115.2(^t Bu)		
117	^t Bu ₂ MeSi	7.3	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		-1.4(MeSi), 36.7(Me ₂ Ge)	} (II-35)	100 s.u.
		101.1(^t BuSi), 115.7(^t Bu)		
118	(Me ₃ Si) ₂ N-GeMe ₂	7.1	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 s.Lit.44
		21.5(Me ₃ Si), 41.3(Me ₂ Ge)	} (II-39)	100 s.u.
		55.4(Me ₂ Ge), 118.4(^t Bu)		



R = Me₃Si (II-28) (Me₃Si)₂NGeMe₂ (II-39)
^tBuMe₂Si (II-33) ^tBu₂MeSi (II-35)

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lsm., überschüssigen $t\text{BuN}_3$ und von gebildeten $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$ im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand. Bei -78°C im Pentan erhält man farblose, nadelförmige Kristalle.

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-trimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten



(II-28):

farblose Kristalle

Fp.: 71°C

Analysen: $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4\text{SiGe}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	37.40	8.31	11.16	289.01
gef.	36.67	7.65	11.05	290 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	19.7	43.7	121.5
Bz	23.9	31.0	116.2
Zuordnung:	Me_3Si	Me_2Ge	$t\text{Bu}$

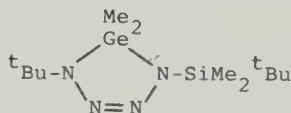
Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
290	SiGe	$(\text{M})^+$	92
275	SiGe	$(\text{M}-\text{Me})^+$	4
176	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2)^+$	36
159	SiGe	$(\text{Me}_3\text{GeN}_3)^+$	100
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	3
104	Ge	$(\text{Me}_2\text{Ge})^+$	8
100	Si	$(\text{Me}_2\text{SiN}_3)^+$	18
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	92
57	C	$(\text{Me}_3\text{C})^+$	19

MS: Isotopenmuster des Molekülpeaks

m/z	286	287	288	289	290	291	192
ber. %	52.5	8.7	72.6	31.8	100	16.8	24.2
gef. %	50.7	10.1	74.0	33.5	100	16.6	26.5

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-tert.-butyl-dimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagerma-cyclopenten (II-33):



(II-33)

farblose Kristalle

Fp.: 59°C

Analysen: C₁₂H₃₀N₄SiGe

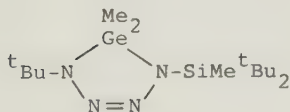
	%C	%H	%N	rel. Molekülmasse
ber.	43.53	9.13	16.92	331.05
gef.	44.62	10.22	16.88	-

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	8.5	55.4	verd.	122.3
Bz	17.3	34.4	92.3	115.2
Zuordnung:	Me ₂ Si	Me ₂ Ge	tBuSi	tBu

UV-Spektrum: siehe Tab.

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-di-tert.-butylmethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagerma-cyclopenten (II-35):



(II-35)

farblose Kristalle

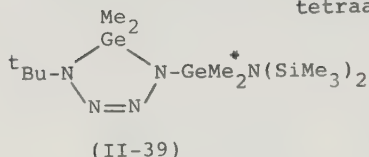
Fp.: 72°C

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	2.0	47.5	verd.	121.3
Bz	-1.4	36.7	101.1	115.1
Zuordnung:	MeSi	Me_2Ge	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$	$^t\text{Bu-N}$

Weitere Charakterisierung wurde durch Thermolyse geführt.

Charakterisierung von 5.5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-bis(tri-methylsilyl)amino-dimethylgermyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-39):



farblose Kristalle
Fp.: 91°C

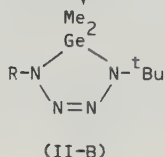
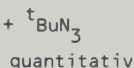
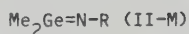
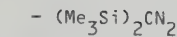
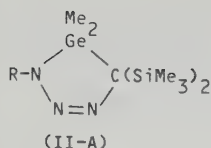
<u>Analysen:</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$			
	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	35.12	8.20	14.63	478.81
gef.	34.25	8.31	13.24	-

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et_2O	16.3	55.1	59.0	121.5
Bz	21.5	41.3	56.4	119.0
Zuordnung:	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	Me_2Ge	Me_2Ge^*	^tBu

Ergebnis:

Die Verbindungen (II-28), (II-33), (II-35) und (II-39) entstehen durch [2+3]-Cycloaddition von tert.-Butylazid an $\text{Me}_2\text{Ge=N-SiR}_3$ (II-M), das aus Verbindung (II-A) in quantitativer Ausbeute erhalten wird.



R	Edukte (II-A)	Produkte (II-B)
Me_3Si	(II-2)	(II-28)
$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$	(II-3)	(II-33)
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$	(II-4)	(II-35)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$	(II-6)	(II-39)

Versuch 119: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-29).

128 mg (0.42 mmol) der Titelverbindung (II-29), gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 2 Stunden lang bei 120°C thermolysiert. Nach der Thermolyse zeigt das ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale (chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

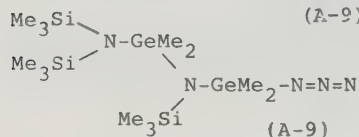
Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute (%)	Charakt.
-6.6	Me_3SiN_3	60.3	s.Lit.39
7.8 (Me_3Si), 45.8 (Me_2Ge)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Ge}-\text{N-SiMe}_3 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{GeMe}_2 \end{array} $	60.3	s.Vers.75
15.1 (Me_3Si), 38.8 (Me_2Ge)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3$	26.4	s.Lit.37
20.5 (Me_3Si) ₂ , 22.5 (Me_3Si) 48.8 (Me_2Ge), 53.5 (Me_2Ge)	$ \begin{array}{c} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3 \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} $	13.3	s.u.

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels, des entstandenen Me_3SiN_3 und von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3$ (A-6) erhält man einen schwach gelben, öligen Rückstand. Bei der Destillation (50°C/HV) erhält man farblose Kristalle, die zu 90 % aus $(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3)_2$ und zu 10 % aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{N}_3$ (A-6) bestehen

(^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt). Der im Kolben zurückgebliebene Rückstand wird bei 90°C im HV umkondensiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur 4 Signale, die bei der Charakterisierung beschrieben werden (s.u.).

Charakterisierung von 1.1.3-Tris(trimethylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-4-azido-1.3.2.4-diazadigermabutan



farbloses Öl
Sdp.: 90°C/HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Bz	20.5	22.5	48.1	53.5
CDCl ₃	8.1	10.3	48.8	58.1

Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ Me_3Si Me_2Ge Me_2GeN_3

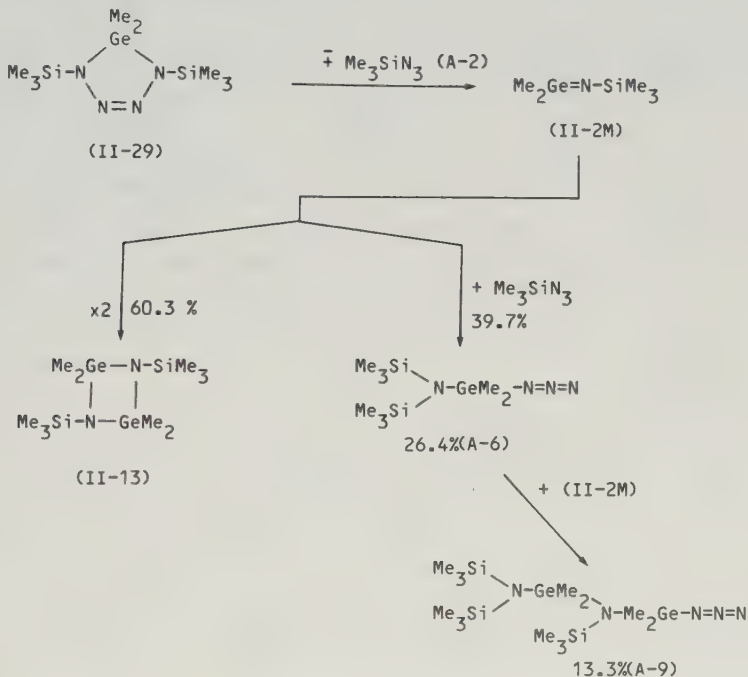
IR-Spektrum: $\nu_{\text{N=N=N}}$: 2100 cm^{-1}

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
495	Si ₃ Ge ₂	M ⁺	0.1
453	Si ₃ Ge ₂	(M-N ₃) ⁺	18
351	Si ₂ Ge ₂	TMe ₂ GeN(SiMe ₃) ₂ GeMe	42
264	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeN(SiMe ₃) ₂) ⁺	27
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	50
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	100

Ergebnis:

Die Verbindung (II-29) zersetzt sich thermisch unter Abspaltung von Trimethylsilylazid zu $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (II-2M), das entweder zum Vierring (II-13) dimerisiert, oder mit dem Trimethylsilylazid unter Einschiebung in die Si-N-Bindung (Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{GeMe}_2-\text{N}_3$ (A-6) abreagiert, das mit weiterem (II-2M) das Azid (A-9) bildet:



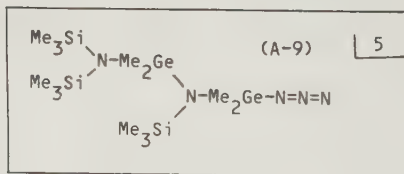
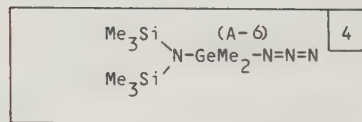
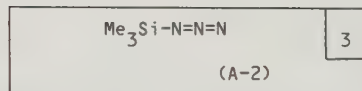
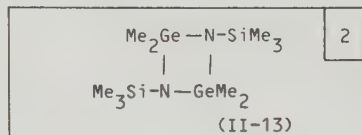
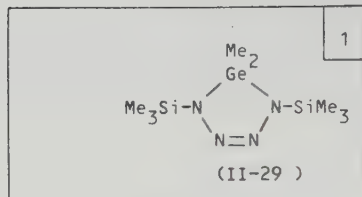
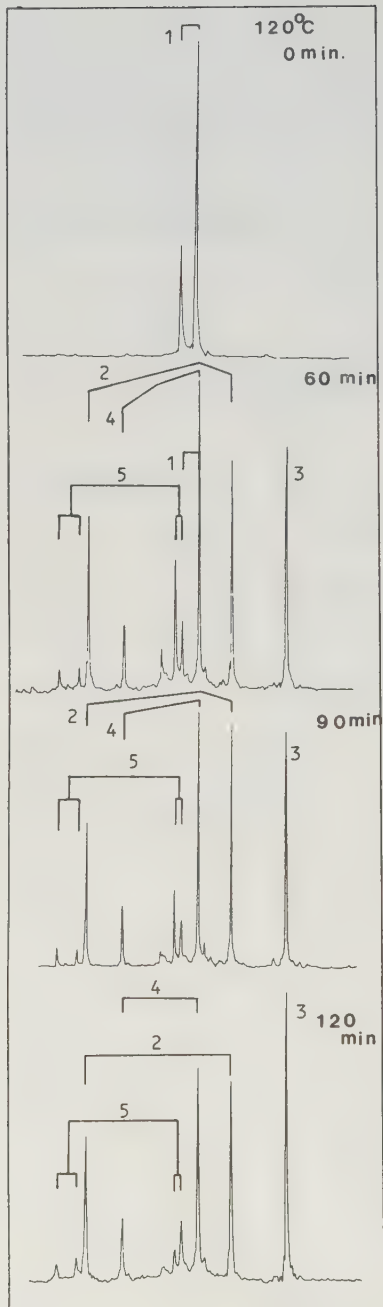


Abb. 7: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5-tetraazagermacyclopenten in Bz bei 120 °C

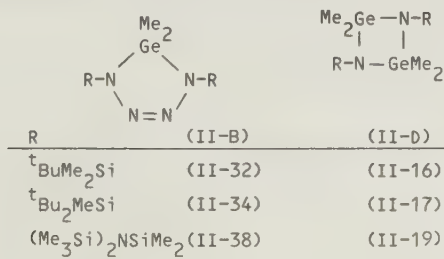
Versuch 120-121: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-R-R-1,2,3,4,5-tetraazagermacyclopenten (II-B) (R = $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-32), $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-34) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-38)).

Etwa 100 mg Tetraazagermacyclopenten (II-B) werden in 1.5 ml Benzol gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei der Temperatur T thermolysiert:

Vers.-Nr.	R	Edukte (mg/mmol)	T(°C)	Reakt.-Dauer
120	$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	96/0.25	120	13 Std.
121	$t\text{Bu}_2\text{MeSi}$	156/0.33	140	14
122	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$	120/0.23	120	2

Nach der Thermolyse zeigen die ^1H -NMR-Spektren in allen Fällen das Signal des Azids RN_3 , des dimeren Vierrings und einer kleinen Menge von Ausgangsverbindungen (im Falle von R = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-38) vollständige Thermolyse):

Vers.-Nr.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute	Charakt.
121	3.9 (Me_2Si), 76.2 ($t\text{Bu}$)	$t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	100	s.Lit.37
	1.5 (Me_2Si), 52.0 (Me_2Ge), 88.4 ($t\text{Bu}$)	(II-16)	59	s.Vers.80
	21.8 (Me_2Si), 37.9 (Me_2Ge), 95.5 ($t\text{Bu}$)	(II-32)	41	s.Vers.110
122	1.2 (MeSi), 81.6 ($t\text{Bu}$)	$t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	100	s.Lit.37
	-3.6 (MeSi), 62.0 (Me_2Ge), 94.5 ($t\text{Bu}$)	(II-17)	88	s.Vers.82
	-0.4 (MeSi), 36.9 (Me_2Ge), 99.4 ($t\text{Bu}$)	(II-34)	12	s.Vers.111
123	22.8 (Me_3Si), 32.9 (Me_2Si)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3$	100	s.Lit.39
	24.9 (Me_2Si), 28.3 (Me_3Si)	(II-19)	100	s.Vers.84
	58.3 (Me_2Ge)			



Zur Vervollständigung der Thermolyse erhitzt man weitere 3 Tage auf 120°C.

Die Charakterisierung der gebildeten Produkte erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch in zwei Lösungsmitteln, die entstandenen Azide $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$, $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{N}_3$ wurden bei RT/HV abgezogen (zur Charakterisierung der entstandenen Vier-
ringe: (II-16): s. Vers. 80, (II-17): s. Vers. 82, (II-19):
s. Vers. 87.

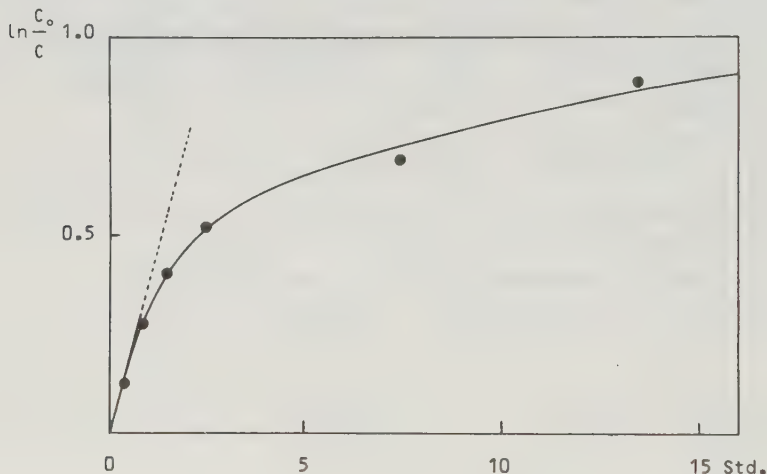
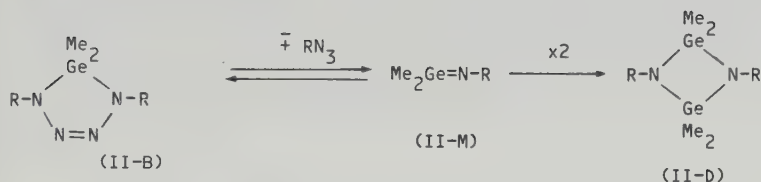


Abb. 8 Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tert.-butyldimethylsilyl)-1,2,3,4,5-tetraazagermacyclopenten (II-32) und zeitliche Bildung des Thermolyseprodukts in Benzol.

Ergebnis: Die R-substituierten Tetraazagermacyclopentene ($\text{R} = ^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2$) zersetzen sich thermisch in das jeweilige $\text{Me}_2\text{Ge=N-SiR}_3$ -Dimerisierungsprodukt. Die Zersetzung läuft nicht nach erster Reaktionsordnung ab; sie ist eine Gleichgewichtsreaktion.



R	(II-B)	(II-D)
^t BuMe ₂ Si	(II-32)	(II-16)
^t Bu ₂ MeSi	(II-34)	(II-17)
(Me ₃ Si) ₂ N Me ₂ Si	(II-38)	(II-19)

Versuch 123: Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-36).

68 mg (0.12 mmol) von obigem Tetraazagermacyclopenten (II-36) werden in 1 ml Bz gelöst in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 110°C 120 min. lang thermolysiert. Nach der Thermolyse zeigt das ¹H-NMR-Spektrum folgende Signale (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

chem.Verschiebung	Ausbeute (%)	Zuordnung	Charakt.
57.4, 80,6 108.6	43	?	**
62,5 (Me ₂ Ge), 110.6 (^t Bu)	26 (30)*	(II-36)	s.Vers.114
88.6 (Me ₂ Ge), 107.7 (^t Bu)	31	(II-18)	s.u.
94.7	100 (70)*	^t Bu ₃ SiN ₃	s.Lit 39

* Ausbeuten bezogen auf ^tBu₃SiN₃

** Unbekannte Verbindung, die bei 100 °C/HV sublimiert.

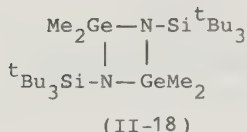
Anschließend wird die Verbindung (II-36) bei 180°C 6 Tage lang thermolysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum sind nur 3% der Ausgangsverbindung (II-36) weiter thermolysiert, aber die Menge an (II-18) bleibt die gleiche wie die Menge der unbekannten Verbindung.

Aufarbeitung:

Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur/ÖV werden bei 100°C im HV das gebildete $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, die unbekannte Verbindung und die Ausgangsverbindung absublimiert.

Eine Sublimation des Rückstands bei 120°C (Dauer etwa 3 Stunden) liefert ein fast reines Produkt (II-18)

Charakterisierung von 1.3-Bis(tri-tert.-butylsilyl)-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-diazadigermacyclobutan (II-18):



farblose Kristalle

Fp.: 165°C

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS	
Bz	88.6	107.7
CDCl_3	85.5	101.3
Zuordnung:	Me_2Ge	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
632	Si_2Ge_2	$(\text{M})^+$	1
575	Si_2Ge_2	$(\text{Me}^t\text{Bu})^+$	2
316	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSi}^t\text{Bu}_3)^+$	100
233	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_2^t\text{Bu})^+$	4
157	Si	$(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})^+$	80

Ergebnis:

Die Titelverbindung (II-36) zersetzt sich thermisch unter Abspaltung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in das $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -Dimerisationsprodukt (21%) und eine unbekannte Substanz. Die Zersetzung läuft nicht nach erster Reaktionsordnung ab, sondern ist eine Gleichgewichtsreaktion (s.u.).

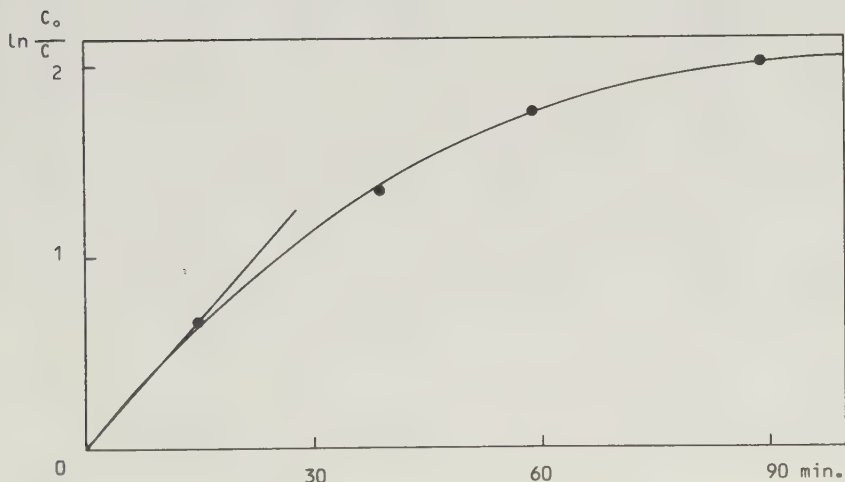
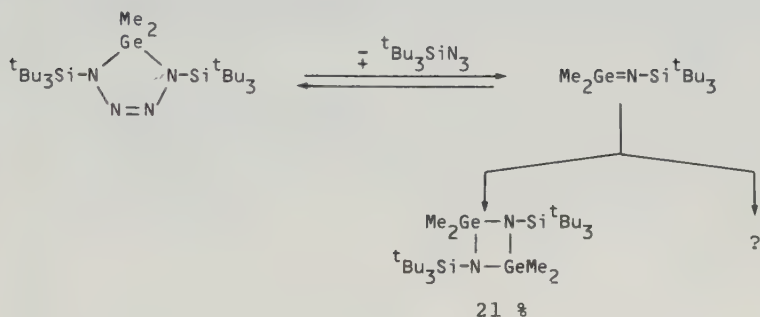


Abb. 9 Zeitliche Bildung der Produkte bei der Thermolyse des -Dimethyl- -bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-36) im Benzol bei 90°C.

Versuche 124-132:

Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R')-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von N-Trimethylsilyl-diphenylketimin ($R = \text{Me}_3\text{Si}$ (II-2), $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-3), $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-4), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-5) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$ (II-6); $R' = \text{Me}_3\text{Si}$ (II-29), $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-32), $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-34))

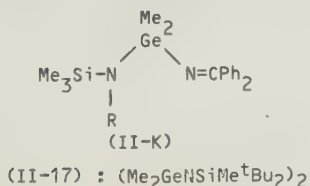
Etwa 0.1-0.3 g (0.1-0.6 mmol) der R-substituierten Triazagermacyclopentene (II-A) bzw. R,R'-disubstituierten Tetraazagermacyclopentene (II-B) werden in Anwesenheit eines ca. dreifachen Überschusses an $\text{Me}_3\text{Si-N=CPh}_2$, gelöst in 1.5 ml Benzol, in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den Temperaturen T jeweils 2 Std. thermolysiert:

Vers.-Nr.	R bzw R'	Edukte		(*)	T(°C)
		mmol (II-A) (II-B)	$\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$		
124	Me_3Si (II-2)	0.63	1.96	(1:3.1)	70
125	$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-3)	0.27	0.86	(1:3.2)	70
126	$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-4)	0.24	0.53	(1:2.2)	70
127	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-5)	0.24	0.72	(1:3.0)	50
128	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$ (II-6)	0.27	0.43	(1:1.6)	80
129	Me_3Si (II-29)	0.41	1.23	(1:3.0)	120
130	$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ (II-32)	0.18	0.50	(1:2.7)	130
131	$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (II-34)	0.31	0.98	(1:3.1)	130
132	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ (II-38)	0.58	1.61	(1:2.8)	110

*) Molverhältnis der Edukte

Nach der Thermolyse zeigen die ^1H -NMR-Spektren folgende Signale (90 MHz, chemische Verschiebung in Hz gg. i-TMS; die Signale für $\text{Ph}_2\text{C=NSiMe}_3$ sind nicht berücksichtigt):

Vers.- Nr.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute	Charakt.
124	7.8 21.5(Me ₂ Ge), 30.5(Me ₃ Si)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-40)	100 100	Lit.44 s.u.
125	7.6 24.2(Me ₂ Ge), 26.1(Me ₂ Si) 38.6(Me ₃ Si), 98.9(^t Bu)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-41)	100 100	Lit.44 s.u.
126	7.8 25.9(Me ₂ Ge), 32.5(MeSi) 45.9(Me ₃ Si), 104.6(^t Bu) -3.6(MeSi), 62.5(Me ₂ Ge) 95.1(^t Bu)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-42) (II-17)	100 75 25	Lit.44 s.u. s.u.
127	7.8 26.1(Me ₂ Ge), 33.4(Me ₃ Si) ₂ ^N 41.5(Me ₃ Si), 46.1(Me ₂ Si)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-43)	100 100	Lit.44 s.u.
128	7.3 24.9(Me ₂ Ge), 31.5(Me ₃ Si) ₂ ^N 39.3(Me ₃ Si), 70.1(Me ₂ Ge)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-44)	100 96	Lit.44 s.u.
129	-6.0 22.5(Me ₂ Ge), 32.2(Me ₃ Si)	Me ₃ SiN ₃ (II-40)	100 100	Lit.39 s.u.
130	-5.8(Me ₂ Si) 24.2(Me ₂ Ge), 26.1(Me ₂ Si) 38.6(Me ₂ Si), 98.9(^t Bu)	^t BuMe ₂ SiN ₃ (II-41)	100 89	Lit.37 s.u.
131	-0.5(MeSi), 80.1(^t Bu) 25.9(Me ₂ Ge), 35.2(MeSi) 45.9(Me ₃ Si), 106.9(^t Bu)	^t Bu ₂ MeSiN ₃ (II-42)	100 87	Lit.37 s.u.
132	16.4(Me ₃ Si), 19.8(Me ₂ Si) 26.6(Me ₂ Ge), 33.4(Me ₃ Si) ₂ ^N 41.5(Me ₃ Si), 46.1(Me ₂ Si)	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe ₂ N ₃ (II-43)	100 97	Lit.37 s.u.



R = Me₃Si (II-40)
^tBuMe₂Si (II-41)
^tBu₂MeSi (II-42)
 (Me₃Si)₂NSiMe₂ (II-43)
 (Me₃Si)₂NGeMe₂ (II-44)

Die Umsatzbestimmung erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch; ausgemessen wurden die Signalflächen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bzw. RN_3 sowie des Produkts, das sich meist fast quantitativ gebildet hat.

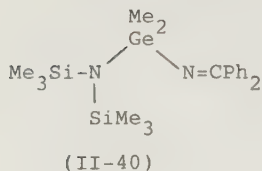
Aufarbeitung: Die Trennung der Produkte wird am besten so durchgeführt, daß man bei 50°C im HV überschüssiges $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ abdestilliert, und anschließend bei der Temperatur T_1 im HV destilliert, wobei das gelbe Destillat sofort kristallisiert. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

R	T_1 ($^\circ\text{C}$)	Fp $^\circ\text{C}$	Subst.-Nr.
Me_3Si	90	45	(II-40)
$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$	110	58	(II-41)
$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$	140	79	(II-42)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$	-	81^*	(II-43)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$	-	81^*	(II-44)

* Im Falle von $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiMe}_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2$ ist eine Kristallisation aus Pentan bzw. Ether nicht möglich.

Anm.: Bei einem analog durchgeführten Versuch mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^t\text{Bu}$ (3-facher Überschuß) wird keine Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiR}_3$ (II-M) beobachtet ($\text{R}_3\text{Si} = \text{Me}_3\text{Si}, ^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$).

Charakterisierung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylgermyl-diphenylcarbimid (II-40):



blaß gelbe Kristalle
Fp.: 45°C
Sbp.: $90^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ge}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	56.90	7.74	6.32	443.30
gef.	54.49	7.04	6.41	444 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Et_2O	0.0	17.8	630 (m)
Bz	22.2	31.4	verd.
Zuordnung:	Me_2Ge	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	Ph

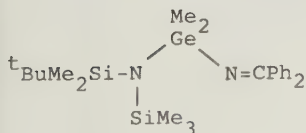
IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ bzw. $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 16266 (m) 1605 (w) 1592 (w) 1573 (w)

UV-Spektrum: ϵ_{max} = 249nm (404200cm $^{-1}$)

Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
444	Si_2Ge	$(\text{M})^+$	80
429	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Me})^+$	58
367	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{Ph})^+$	33
284	Ge	$(\text{Ph}_2\text{CNGeMe}_2)^+$	79
264	SiGe	$(\text{Me}_3\text{SiNGeMe}_2)^+$	36
249	Si_2Ge	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2^+$	13
180	C	$(\text{Ph}_2\text{CN})^+$	100
103	C	$(\text{PhCN})^+$	4
77	C	$(\text{Ph})^+$	3
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	1

Charakterisierung von N-(Trimethylsilyl)-N-(tert.-butyldimethylsilyl)-amino-dimethylgermyl-diphenylcarbimid (II-41):



(II-41)

blaß gelbe Kristalle

Fp.: 58°C

Sbp.: 120°C

Analysen: $C_{24}H_{40}N_2Si_2Ge$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	59.38	8.31	5.77	485.39
gef.	58.06	7.85	5.71	486 (MS)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	17.0	20.0	23.6	verd. 630 (m)
Bz	24.2	26.1	38.6	98.9 verd.
Zuordnung: Me ₂ Ge Me ₂ Si Me ₃ Si ^t BuSi Ph				

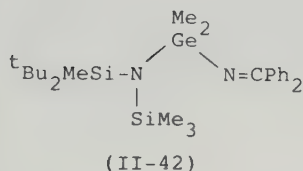
IR-Spektrum: $\nu_{C=C'}$, $\nu_{C=N}$ = 1633 (m) 1608 (w) 1608 (w) 1592 (w)

UV-Spektrum: $\epsilon_{\max}$ = 249 nm (40200 cm⁻¹)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
486	Si ₂ Ge	(M) ⁺	1
413	SiGe	(M-Me ₃ Si) ⁺	23
398	SiGe	(M-Me ₃ Si, Me) ⁺	12
320	SiGe	(M-Me ₃ Si, Me, Ph) ⁺	6
306	Si ₂ Ge	(M-Ph ₂ CN) ⁺	12
264	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeN(SiMe ₃) ₂) ⁺	41
249	Si ₂ Ge	(Me ₂ GeNSiMe ₂ SiMe ₃) ⁺	9
191	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₃) ⁺	3
180	C	(Ph ₂ CN) ⁺	100
130	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	44
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	41
77	C	(Ph) ⁺	95
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	62

Charakterisierung von N-(Trimethylsilyl)-N-(di-tert.-butylmethylsilyl)amino-dimethylgermyl-di-phenylcarbimid (II-42):



blaß gelbe Kristalle

Fp.: 79°C

Sbp.: 140°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	22.8	29.9	34.8	verd.	630 (m)
Bz	25.9	35.2	45.9	106.5	verd.
Zuordnung:	Me ₂ Ge	MeSi	Me ₃ Si	t-Bu ₂ Si	Ph

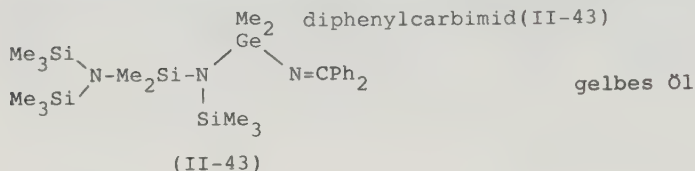
IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1622 (m) 1895 (w) 1590 (w) 1577 (w)

UV-Spektrum: ϵ_{max} = 249 nm (40200 cm⁻¹)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
528	Si ₂ Ge	(M) ⁺	7
513	Si ₂ Ge	(M-Me) ⁺	12
471	Si ₂ Ge	(M-tBu) ⁺	100
348	Si ₂ Ge	(M-Ph ₂ CN) ⁺	16
180	C	(Ph ₂ C=N) ⁺	20
145	SiGe	(MeGeNSiMe) ⁺	8
130	Si	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	48
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	12
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	20
57	C	(Me ₃ C) ⁺	14

Charakterisierung von N,N-Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-N-trimethylsilylamino-dimethylgermyldiphenylcarbimid(II-43)



Analysen: $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_4\text{Ge}$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	53.03	8.40	7.14	588.66
gef.	59.70	8.19	7.04	589 (MS)

Wegen nicht durchführbarer Destillation und Umkristallisation Analyse des Rohprodukts.

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et_2O	21.9	25.8	35.0	35.4	630 (m)
Bz	26.6	33.4	41.5	46.1	verd.
Zuordnung: Me_2Ge (Me_3Si) $_2\text{N}$ Me_3Si Me_2Si Ph					

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$ 1622 (m) 1605 (w) 1591 (w) 1979 (w)

UV-Spektrum: ϵ_{max} = 251 nm (39800 cm^{-1})

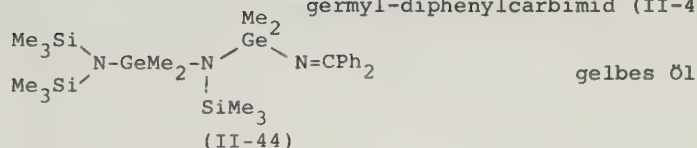
Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
589	Si_4Ge	M^+	0.1
429	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	1
414	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{Me})^+$	23
399	Si_2Ge	$(\text{M}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, 2\text{Me})^+$	12
321	Si_2Ge	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_2\text{NSiMe})^+$	6
277	Si_3	$((\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)^+$	51

Fortsetzung:

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
191	SiGe	$(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3)^+$	3
180	C	$(\text{Ph}_2\text{CN})^+$	100
145	Si ₂	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)^+$	23
130	Si ₂	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$	44
119	Ge	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	41
77	C	$(\text{Ph})^+$	95
73	Si	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	60

Charakterisierung von N,N-Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylgermyl-N-trimethylsilylamino-dimethylgermyl-diphenylcarbimid (II-44):



Analysen * : $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Ge}_2$

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	49.32	7.82	6.63	633.17
gef.	45.91	7.39	6.47	634 (MS)

* Wegen nicht durchführbarer Umkristallisation Analyse des Rohprodukts.

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS			
Et ₂ O	18.8	21.9	63.7	630 (m)
Bz	24.9	31.5	70.1	verd.
Zuordnung: $\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}=(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ $\text{N}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{N}$ Ph				

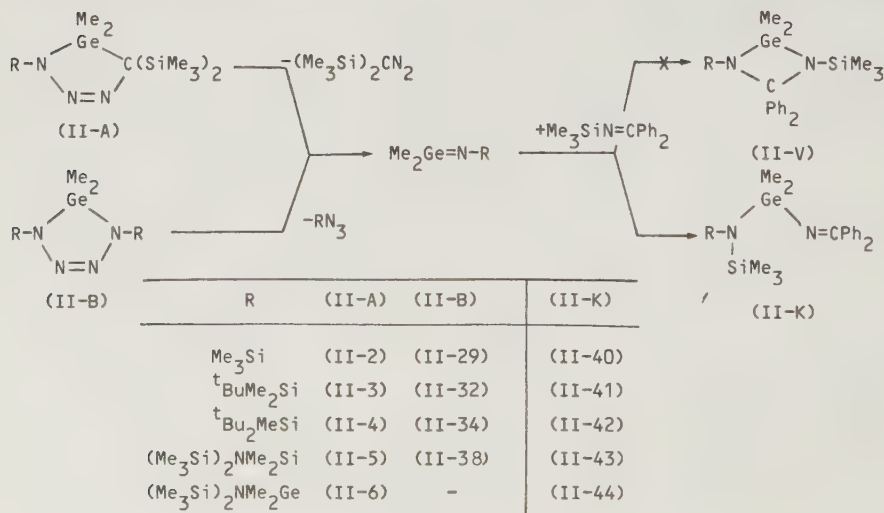
IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=N}}$ 1623 (m) 1600 (w) 1591 (w)

UV-Spektrum: $\epsilon_{\text{max}} = 251 \text{ nm } (39800 \text{ cm}^{-1})$

Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
634	Si ₃ Ge ₂	(M) ⁺	1
619	Si ₃ Ge ₂	(M-Me) ⁺	1
604	Si ₃ Ge ₂	(M-2Me) ⁺	3
454	Si ₃ Ge ₂	(M-Ph ₂ CN) ⁺	28
321	Si ₃ Ge ₁	((Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂ NSiMe) ⁺	48
284	Ge	(Ph ₂ CNGeMe ₂) ⁺	11
264	Ge ₁ Si ₂	((Me ₃ Si) ₂ NGeMe ₂) ⁺	35
180	C	(Ph ₂ CN) ⁺	14
173	Si ₃	(MeSiN(SiMe ₂) ₂) ⁺	100
145	Si ₂	(Me ₂ SiNSiMe ₃) ⁺	2
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	4
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	9

Ergebnis: Die Thermolyse der Triazagermacyclopentene (II-A) bzw. der Tetraazagermacyclopentene (II-B) in Gegenwart von Ph₂C=NSiMe₃ führt quantitativ zu den Carbimiden (II-K), den Insertionsprodukten der Germaketimine (II-M) in die Si-N-Bindung von Ph₂C=NSiMe₃.



Bei analogen Versuchen mit ^tBu₃Si- bzw. Ph₃Si-substituierten Tetraazagermacyclopenten (II-B) und Ph₂C=N-SiMe₃ wurde nur ein geringer Umsatz in Richtung (II-K) beobachtet.

Versuche 133-137: Kinetik des Zerfalls von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R)
-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in
Gegenwart von N-Trimethylsilyldiphenylketimin:
(R = Me_3Si , $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2$)

Etwa 50 mg (0.15-0.3 mmol) des obigen Tetraazagermacyclopentens (II-B) und der 2,5-3 fache Überschuß an $\text{Me}_3\text{Si-N=CPh}_2$, gelöst in 1.0 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den Temperaturen T thermolysiert.

Die Auswertung erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch. Ausgemessen wurden die Signalflächen der Azide RN_3 sowie die der Ausgangsverbindung.

Vers.Nr.	Edukte			T(°C)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min.)
	R(II-B)	mmol	mmol $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$			
133	Me_3Si	0.32	-	120	3.59	32.8
134	Me_3Si	0.05	0.13	120	3.30	26.0
135	$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$	0.11	0.32	125	17.95	6.4
136	$^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$	0.15	0.40	140	23.30	4.9
137	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2$	0.24	0.72	110	5.80	20.0

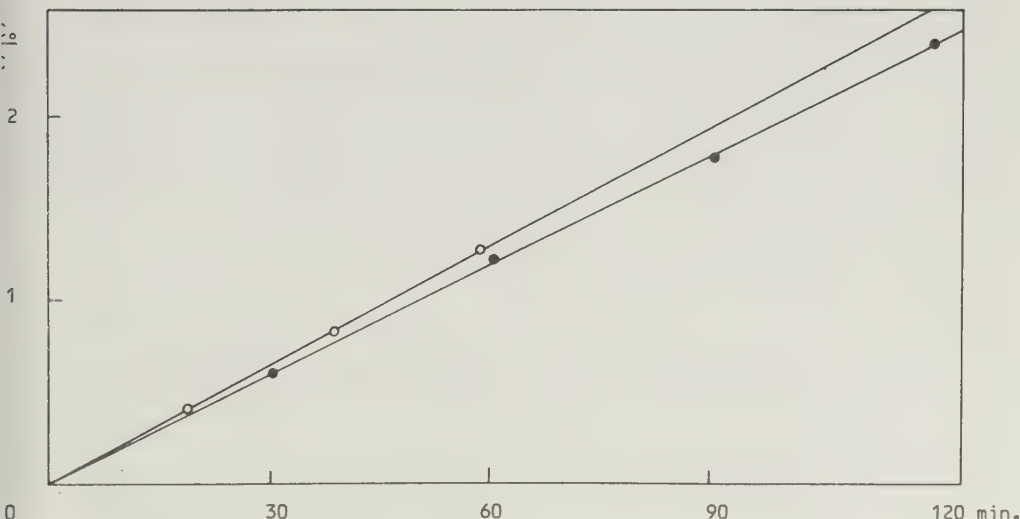


Abb. 10 Kinetik des Zerfalls von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart (o) bzw. Abwesenheit (•) von $\text{Me}_3\text{Si-N=CPh}_2$ in Benzol bei 120°C.

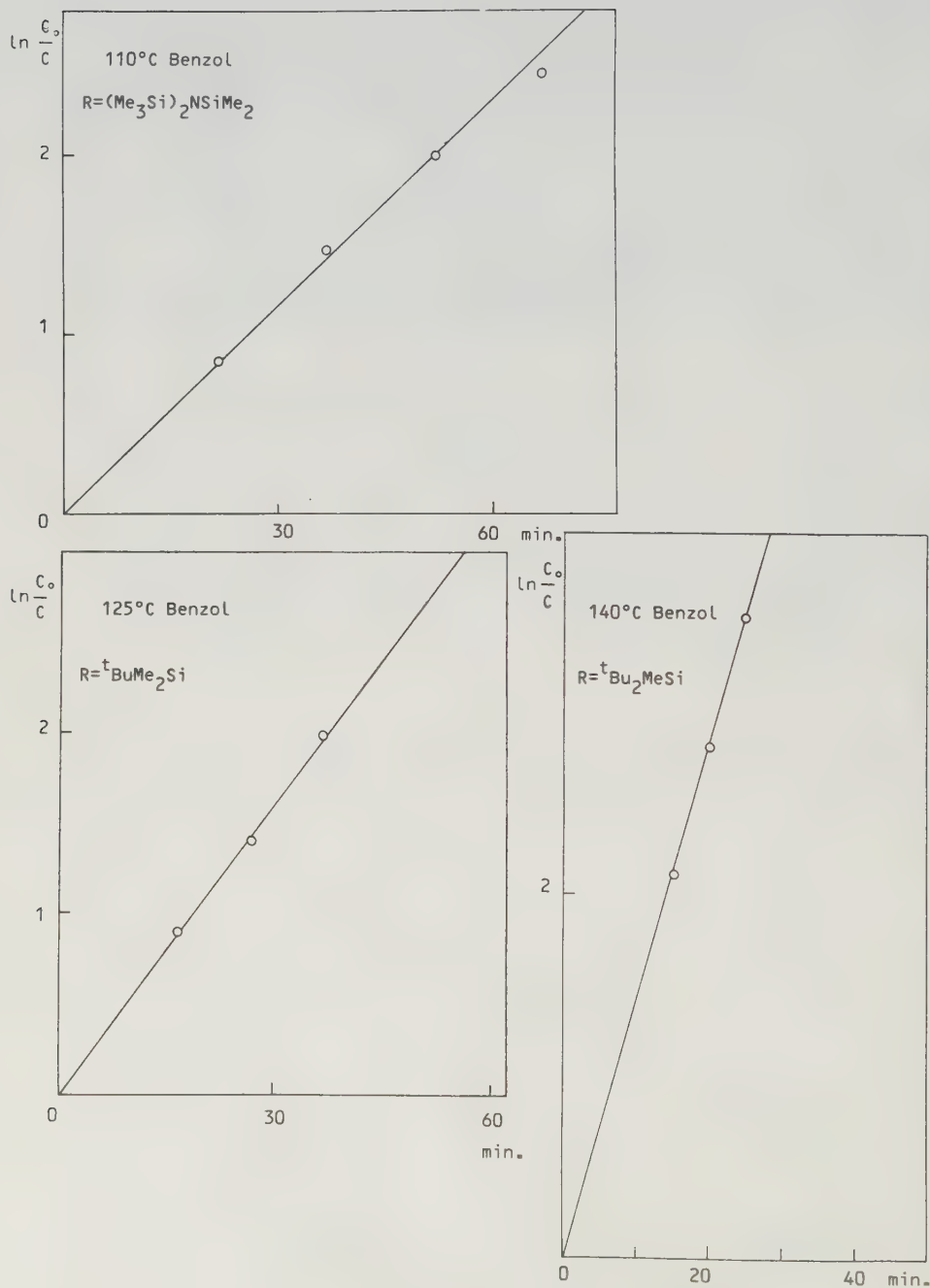


Abb. 11: Kinetik des Zerfalls von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$.

Versuch 138: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-3-di-tert.-butylmethylsilyl-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) in Gegenwart von MeOH.

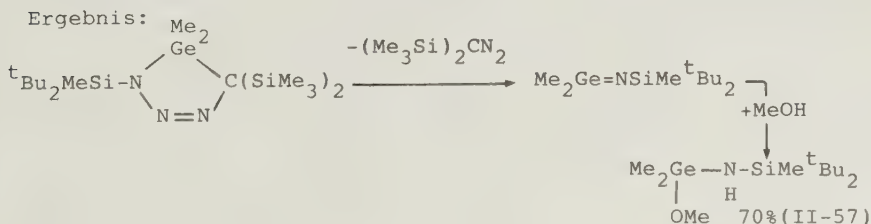
0.280 g (0.60 mmol) der Verbindung (II-4) und 0.04 ml Methanol (0.9mmol) , gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C 2 Stunden lang thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse folgende Signale:

Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
6.9	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100 %	Lit. 44
-5.4, 28.9, 79.3, 297.1	(II-57)	70 %	s.u.
4.3	?	30%	-

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten (Me₃Si)₂CN₂ bei 10 Torr verbleibt ein blaßgelber Rückstand. Anschließend destilliert man bei RT/ÖV. Es geht ein Gemisch aus 40% (Me₃Si)₂CN₂ und 60% der Verbindung (II-57) über das daher massenspektroskopisch untersucht wurde.

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
307	SiGe	M ⁺	0.1
250	SiGe	(M- ^t Bu) ⁺	100
208	SiGe	(M- ^t BuCH ₂ CMe ₂) ⁺	33
143	Si	(^t Bu ₂ SiH) ⁺	27
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	50



Versuche 139-146: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(R')-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-13) in Gegenwart von 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien (R = Me₃Si (II-2), ^tBuMe₂Si (II-3), ^tBu₂MeSi (II-4), R' = Me₃Si (II-29), ^tBuMe₂Si (II-32), ^tBu₂MeSi (II-34)).

Etwa 0.1 bis 0.2 g (0.1 - 0.5 mmol) der Triazagermacyclopentene (II-A) bzw. Tetraazagermacyclopentene (II-B) und ein 4- bis 7-facher Überschuß an 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien, gelöst in 1.5 ml Benzol bzw. Ether, werden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den unten angegebenen Temperaturen T 2 bis 4 Stunden thermolysiert.

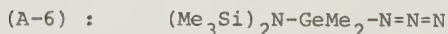
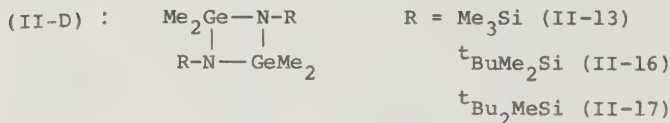
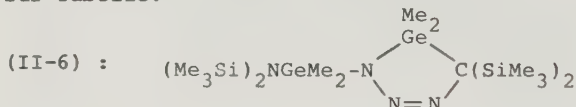
Vers.- Nr.	R	Edukte mmol		Lsm.	T (°C)	Reakt.- Dauer (Std.)
		(II-A)	DMB			
139	Me ₃ Si (II-2)	0.56	3.90 (1:6.9)	Bz	70	2
140	^t BuMe ₂ Si (II-3)	0.43	2.27 (1:5.3)	Bz	70	2
141	^t Bu ₂ MeSi (II-4)	0.28	1.03 (1:3.7)	Bz	70	2
142	Me ₃ Si (II-29)	0.52	3.03 (1:5.8)	Bz	120	2
143	^t BuMe ₂ Si (II-32)	0.60	3.05 (1:5.1)	Bz	120	3
144	^t Bu ₂ MeSi (II-34)	0.55	3.90 (1:7.0)	Bz	120	4
145	Me ₃ Si (II-2)	0.53	4.02 (1:7.6)	Et ₂ O	70	2
146	^t Bu ₂ MeSi (II-4)	0.31	2.13 (1:6.8)	Et ₂ O	70	2

Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen jeweils folgende Signale (90 MHz, Benzol bzw. Et₂O, chem.Verschiebung in Hz):

Vers. Nr.	R(II-A) bzw. (II-B)	Lsm.	chem. Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
			7.2	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	(73) *	s.Lit.61
39	Me ₃ Si(II-2)	Bz	12.7(Me ₃ Si) 2 25.9(Me ₃ Si), 42.7(Me ₂ Ge) 59.7(Me ₂ Ge)	(II-6)	45	s.Vers.67
			-	(II-14)u.(II-15)	54	s.Vers.75
0	^t BuMe ₂ Si(II-3)	Bz	7.2 1.2(Me ₂ Si), 51.5(Me ₂ Ge) 89.0(^t Bu)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-16)	100 6.5	s.Lit.61 s.Vers.80
			6.0(Me ₂ Si), 23.0(Me ₂ Ge) 85.1(^t Bu)	(II-50)	23	s.u.
1	^t Bu ₂ MeSi(II-4)	Bz	7.5 1.2/1.5(MeSi) 24.0(Me ₂ Ge) 81.2(^t Bu)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-51)	100 68	s.Lit.61 s.u.
			7.1(MeSi), 19.0(Me ₂ Ge) 89.8(^t Bu)		13	s.u.
			-3.7(MeSi), (62.0(Me ₂ Ge) 94.5(^t Bu)	(II-17)	19	s.Vers.81
2	Me ₃ Si(II-29)	Bz	-5.0 5.6(Me ₃ Si), 45.7(Me ₂ Ge) 15.6(Me ₃ Si), 37.8(Me ₂ Ge) 19.8(Me ₃ Si), 21.5(Me ₃ Si) 49.3(Me ₂ Ge), 53.5(Me ₂ Ge)	Me ₃ SiN ₃ (II-13) (A-6) (A-9)	38 ** 17 52 31	s.Lit.60 s.Vers.78 s.Lit.37 s.Vers.11
3	^t BuMe ₂ Si(II-32)	Bz	-3.1(Me ₂ Si), 71.5(^t Bu) 4.6(Me ₂ Si), 51.0(Me ₂ Ge) 85.9(^t Bu)	(A-3) (II-16)	100 22	s.Lit.60 s.Vers.80
			- 84.1(^t Bu)	***	10	s.u.
			-1.1(Me ₂ Si), 19.8(Me ₂ Ge) 82.3(^t Bu)	(II-50)	58	s.u.
4	^t Bu ₂ MeSi(II-34)	Bz	1.2(MeSi), 81.3(^t Bu) 1.2(MeSi), 23.7(Me ₂ Ge) 88.9(^t Bu)	(A-4) (II-51)	100 81.3	s.Lit.60 s.u.
			7.1(MeSi), 19.8(Me ₂ Ge) 84.7	***	18.7	s.u.

Vers. Nr.	R(II-A) bzw. (II-B)	Lsm. chem. Verschiebung	Zuordnung	Ausb. Charakt. (%)
145	Me ₃ Si(II-2)	Et ₂ O 15.5 -3.4(Me ₃ Si), 48.1(Me ₂ Ge) Polymeres	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-13) (II-14) u. (II-15)	s.Lit.44 s.Vers.78 s.Vers.75
146	^t Bu ₂ MeSi(II-4)	Et ₂ O 15.1 -3.0(MeSi), 64.6(Me ₂ Ge) 89.5(^t Bu) -0.1(MeSi), 24.5(Me ₂ Ge) 84.8(^t Bu) 22.5(Me ₂ Ge) 83.5(^t Bu)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-17) (II-51)	100 s.Lit. 44 62 s.Vers.81 31 s.u. 6 s.u.

Zuordnung zur Tabelle:

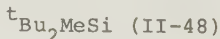
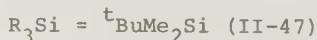
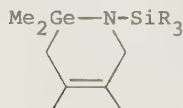


Anmerkungen zur Tabelle:

* : Zersetzte Ausgangsverbindung (II-2)

** : Die Ausgangsverbindung (II-29) zersetzt sich quantitativ in das Germaketimin und Me₃SiN₃. Das gebildete Azid Me₃SiN₃ setzt sich weiter zu den Verbindungen (A-6) und (A-9) um.

*** : Bei den Versuchen 143 und 144 wurden 10 bzw. 18.7% einer unbekannten Verbindung gefunden, bei der es sich um das Produkt der [2+4]-Cycloaddition handeln könnte.



Aufarbeitung von Versuch 141 und 144: Lsm. und gebildetes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bzw. ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ werden bei Raumtemperatur im ÖV abgezogen, wobei ein blaß gelbes Öl zurückbleibt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt dieselbe Zusammensetzung bezüglich der beiden Produkte, wie sie die Reaktionslösung besitzt (s.u. Abb. 12).

Nach einer Fiffi-Destillation bei $75^\circ\text{C}/\text{HV}$ wurde das Isomeren-gemisch bei RT/2Std. in Methanol stehen gelassen (Test für HPLC-Trennung). Ein daraufhin gemessenes ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt folgende Änderungen (in CDCl_3):

Chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					Flächenverh.	Zuordnung
-9.4,	25.2,	26.1,	59.3,	84.7	1:2:2:2:6	(II-51)
-3.3				83.5	1:6	(II-48)

Das Reaktionsgemisch wurde bei $75^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert.

Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt Signale bei -9.4, 25.2, 26.1, 59.3 und 84.7 Hz im Flächenverhältnis 1:2:2:2:6.

Anmerkungen:

- 1) Bei der Thermolyse von Verbindung (II-2) bzw. (II-29) in Gegenwart von DMB wurde keine [2+4]-Cycloaddition bzw. En-Reaktion beobachtet.
- 2) Bei Versuch 144 im Benzol werden 81,3% des En-Produkts erhalten, bei Versuch 146 in Diethylether nur 31%; im polaren Lösungsmittel wird die Dimerisation begünstigt (62%).
- 3) Versuch 146: Die Produkte werden ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert.
- 4) Versuch 140 und 143: Wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit wurden die Produkte nur durch Massenspektren nachgewiesen.
- 5) Bei Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ mit DMB entstehen die Isomeren [2+4]-Cycloaddukt und En-Produkt im Verhältnis 1:4, die sehr hydrolyseempfindlich sind.

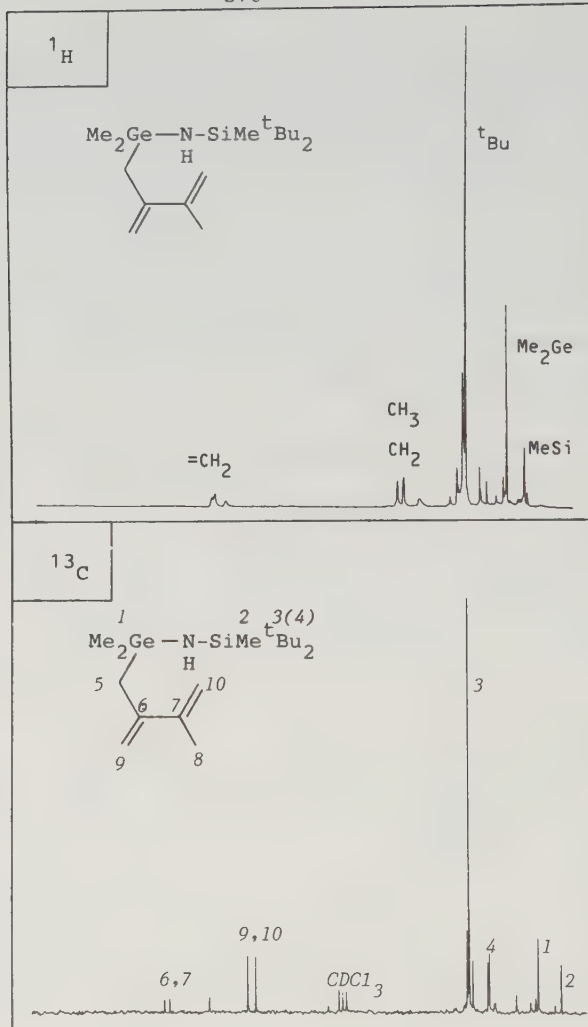
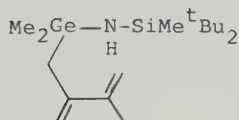


Abb. 12: NMR-Spektren der Reaktionsprodukte aus $Me_2Ge=N-SiMe^tBu_2$ und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.

Charakterisierung von 6-Di-tert.-butylmethylsilyl-2.5.5-trimethyl-3-methyleno-6.5-azagermahex-1-en (II-51).



(II-51)

farblose Flüssigkeit

Sbp.: 70°C/HV

Analysen: C₁₇H₃₇NSiGe

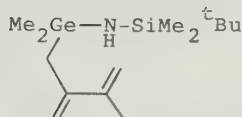
	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	57.29	10.48	3.93	356.19
gef..	57.63	10.49	4.10	357 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.)(vgl. auch Abb. 12)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Bz	0.0, 0.5	23.2	88.1	165	177	443(m)
CDCl ₃	-12.1(d)	12.9	72.5	161	170	439-441(m)
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu	CH ₃	CH ₂	CH ₂ =

¹³C-NMR-Spektrum: s. vorne Abb. 12

Charakterisierung von 6-tert.-Butyldimethylsilyl-2.5.5-trimethyl-3-methyleno-6.5-azagermahex-1-en (II-50):



(II-50)

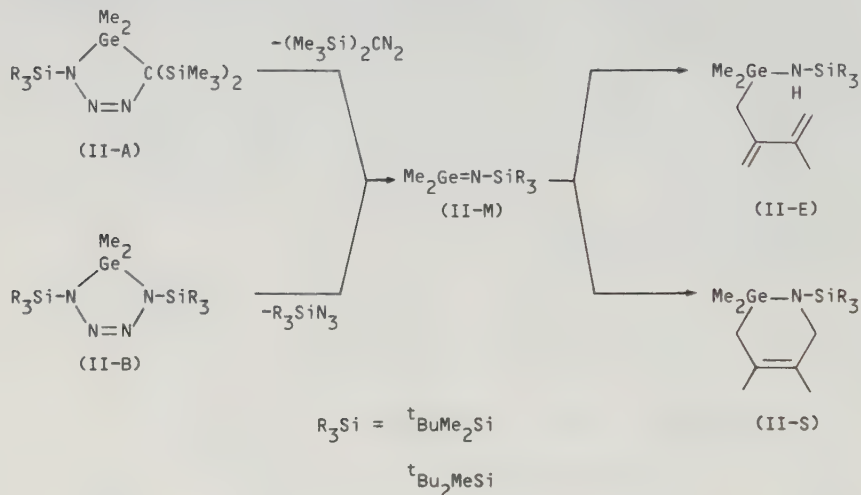
farblose Flüssigkeit

Sbp.: 60°C/HV

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Raumtemp.)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS					
Bz	7.3	23.9	85.0	164	178	445(m)
CDCl ₃	3.5	22.3	82.7			
Zuordnung:	Me ₂ Si	Me ₂ Ge	^t Bu	CH ₃	CH ₂	CH ₂ =

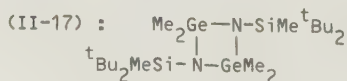
Ergebnis:



Versuch 147: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethyl-
silyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagerma-
cyclopenten (II-4) in Gegenwart von Cyclopentadien.

154 mg (0.33 mmol) der Ausgangsverbindung (II-4) und 0.410 g (5.77 mmol; 17-facher Überschuß) Cyclopentadien, gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

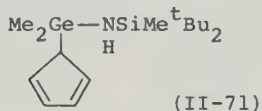
Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute (%)	Charakt.
6.8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	s.Lit.44
-2.6, -2.1, 12.9, 86.4	(II-45)	77	s.u.
-3.6 94.7	(II-17)	11	s.Vers. 81
-6.5, 33.4, 92.0		12	s.u.



Nach Abziehen des Lösungsmittels, überschüssigen Cyclopentadiens und des gebildeten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bleibt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück. Anschließend destilliert man bei $55^\circ\text{C}/\text{HV}$ das Hauptprodukt ab.

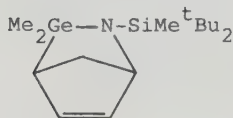
Ausbeute: 80mg (0.23mmol (II-45) u. (II-71) 70% d. Th.).

Anm.: Für das zu 12% entstandene unbekannte Produkt ist folgende Struktur denkbar :



Für diese Struktur spricht das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) mit den Signalen -8.7 (MeSi), 27.0 (Me₂Ge), 86.7 (^tBu) Hz im Flächenverhältnis 6:2:1. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von dieser Verbindung zeigt im sp^2 -Bereich (in CDCl_3) bei 132.02 ppm ein Signal.

Charakterisierung von 2-Di-tert.-butylmethylsilyl-3.3-dimethyl-2.3-azagerma-bicyclo[2.2.1]-hex-5-en (II-45)



(II-45)

farblose Flüssigkeit

Kp.: 55°C/HV

Analysen:

	%C	%H	rel.Molekülmasse
ber.	56.54	9.71	340.14
gef.	51.21	8.82	341 (MS)

¹H-NMR-Spektren

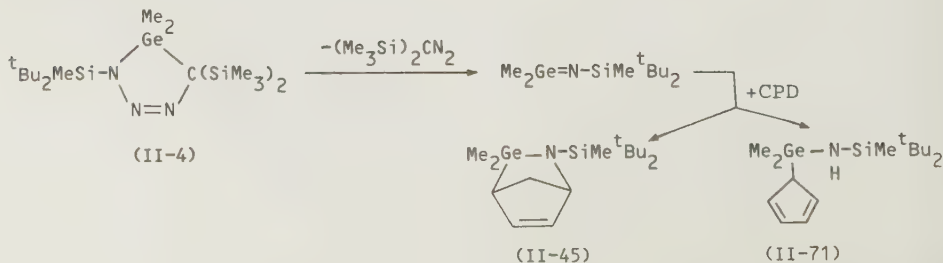
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS						
Bz	-2.6, -2.1	12.9	86.4				
CDCl ₃	-0.9 (d)	18.8	83.5	117 (m)	127 (m)	374 (m)	543 (m)
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu	CH ₂	GeCH	NCH	CH=

IR-Spektrum $\nu_{C=C} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ (s,w)

Massenspektrum (15 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
341	SiGe	(M) ⁺	11
284	SiGe	(M- ^t Bu) ⁺	100
276	SiGe	(Me ₂ GeNHSiMe ^t Bu ₂) ⁺	15
218	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ^t Bu) ⁺	39
114	Si	(^t BuSiNMe) ⁺	30
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	4
65	C	(C ₅ H ₅) ⁺	7

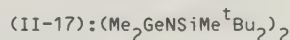
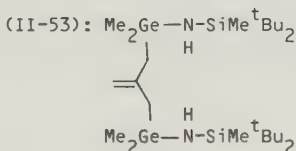
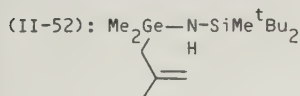
Ergebnis:



Versuch 148: Thermolyse von 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von i-Buten

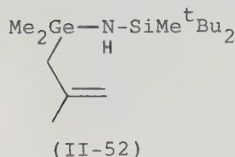
Auf eine Lösung von 107 mg (0.23 mmol) Tetraazagermacyclopenten (II-34) in 1.5 ml Benzol kondensiert man 1.13 mmol (5-facher Überschuß) i-Buten. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 120°C 4 Stunden lang thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signalverteilung (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz, gg. i-TMS):

Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute	Charakt.
-4.0 (MeSi), 80.6 (^t Bu)	^t Bu ₂ MeSiN ₃	100	Lit. 39
3.1 (MeSi), 25.6 (Me ₂ Ge) 91.5 (^t Bu)	} (II-52)	42	s.u.
6.0 (MeSi), 31.0 (Me ₂ Ge) 93.0 (^t Bu)			
3.1 (MeSi), 25.6 (Me ₂ Ge) 91.5 (^t Bu)	} (II-53)	26	s.u.
6.0 (MeSi), 31.0 (Me ₂ Ge) 93.0 (^t Bu)			
-3.0 (Me ₂ Si), 62.0 (Me ₂ Ge) 93.3 (^t Bu)	} (II-17)	14	s.Vers. 82
9.8 (MeSi), 39.2 (Me ₂ Ge) 94.5 (^t Bu)			
9.8 (MeSi), 39.2 (Me ₂ Ge) 94.5 (^t Bu)	} ?	18	-
9.8 (MeSi), 39.2 (Me ₂ Ge) 94.5 (^t Bu)			



Aufarbeitung: Nach Abziehen des überschüssigen i-Butens, des Lösungsmittels und des gebildeten Azids ^tBu₂MeSiN₃ im ÖV verbleibt ein schwach gelber Rückstand. Er wird durch Destillation bei 50°C/HV in eine erste Fraktion (farblose Flüssigkeit) (II-52) und bei 110°C/HV in eine zweite Fraktion getrennt. Die erste Fraktion besteht aus Verbindung (II-52). Die zweite Fraktion, ein farbloses Öl, besteht aus der Verbindung (II-53) und einer kleinen Menge der Verbindung (II-17), die nicht abgetrennt werden konnte.

Charakterisierung von N-(Di-tert.-butylmethylsilyl)-N-(2-methyl-1-propenyldimethylgermyl)amin (II-52):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 70°C/HV

Analysen: C₁₅H₃₅NSiGe

	%C	%H	%N	rel.Molekülmasse
ber.	54.57	10.68	4.24	330.14
gef.	53.03	10.66	-	331 (MS)

¹H-NMR-Spektren:

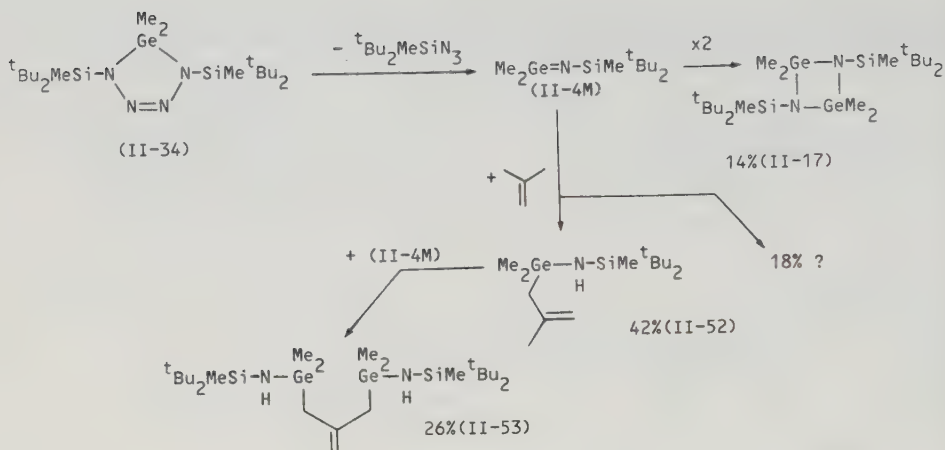
Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMs					
Et ₂ O	1.9	28.5	85.9	153	161	402-412 (m)
Bz	3.4	25.8	93.5	148 (m)	153 (m)	413-423 (m)
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu ₂ Si	CH ₂	CH ₃	CH ₂ =

IR-Spektrum: $\nu_{\text{N}=\text{N}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
331	SiGe	(M) ⁺	0.5
316	SiGe	(M-Me) ⁺	3
274	SiGe	(M- ^t Bu) ⁺	100
218	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ^t Bu) ⁺	14
192	SiGe	(Me ₂ GeNHSiMe ₃) ⁺	20
176	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe ₂) ⁺	15
161	SiGe	(Me ₂ GeNSiMe) ⁺	8
146	SiGe	(MeGeNSiMe) ⁺	11
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	16
115	Si	(^t BuMe ₂ Si) ⁺	23
104	Ge	(Me ₂ Ge) ⁺	7
74	Si	(Me ₃ SiH) ⁺	54
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	37

Charakterisierung von (II-53):



Versuche 149-150: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butyl-
methylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclop-
enten (II-4) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)
-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von
Aceton.

Etwa 100 mg (0.2 bis 0.3 mmol) der Ausgangsverbindungen (s.u.) (II-4) bzw. (II-34) und Aceton, gelöst in 1.5 ml Benzol, werden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C (Verbindung (II-4)) bzw. bei 130°C (Verbindung (II-34)) 2 Stunden lang thermolysiert.

Vers.-Nr.	Edukte		(Stöchiometrie)	T (°C)
	mmol	mmol Aceton		
149	0.24 (II-4)	0.74	(1:3.1)	70
150	0.15 (II-34)	0.34	(1:2.3)	130

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Me_3Si -, MeSi -, Me_2Ge - und ^tBu -Bereich folgende Signale (90 MHz, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers.-Nr.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute(%)	Charakt.
149	7.0	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	Lit. 44
	6.6(MeSi), 41.5(Me ₂ Ge)	{ (II-54)	68	s.u.
	88.6(^t Bu)			
	6.0(MeSi), 37.1(Me ₂ Ge)	{ *	18	
	39.5(Me ₂ Ge), 90.8, 91.3(^t Bu)			
	1.2(MeSi), 34.4(Me ₂ Ge)	{ ?	14	
150	1.0(MeSi), 82.1(^t Bu)	^t Bu ₂ MeSiN ₃	100	Lit. 37
	5.9(MeSi), 40.9(Me ₂ Ge)	{ (II-54)	61	s.u.
	90.6(^t Bu)			
	6.2(Me), 38.1(Me ₂ Ge)	{ ?	32	
	91.0(^t Bu) (1:2:6)			

(II-54) : Me₂Ge—N—SiMe^tBu₂



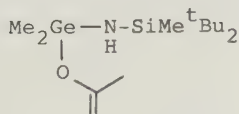
*) Flächenverhältnisse: 1:1:1:3:3

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lsm., überschüssigen Acetons und den gebildeten Produkten (Me₃Si)₂CN₂ bzw. ^tBu₂MeSiN₃ verbleibt ein schwach gelber Rückstand. Er wird bei 50°C/HV in eine erste Fraktion (farblose Flüssigkeit) und bei 120°C/HV in eine zweite Fraktion getrennt. Die 1.Fraktion besteht aus Verbindung (II-54).

Ausbeute:

Anm.: Analoge Umsetzungen mit MeOC(=O)Me führten weder zum En-Produkt noch zum Dimerisationsprodukt (II-17). Es fällt ein schwerlöslicher Niederschlag aus.

Charakterisierung von Di-tert.-butylmethylsilyl-(2-propenoxy)dimethylgermyl-amin (II-54):



farblose Flüssigkeit

Kp.: 55°C/HV

(II-54)

Analysen: $C_{14}H_{33}NOSiGe$

	%C	%G	%N	rel.Molekülmasse
ber.	50.63	10.02	4.33	332.10
gef.	46.60	9.12	3.65	333 (MS)

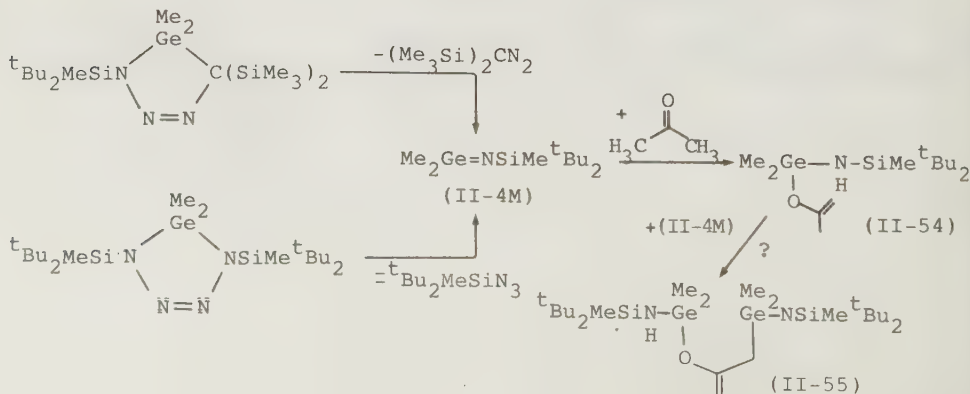
^1H -NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemperatur)

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Bz	5.9	40.9	90.6	161(m)	336(m)
CCl_4	2.6/3.1	51.0	85.9	152(m)	333(m)
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu ₂ Si	Me	CH ₂

Massenspektrum (70eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int
333	SiGe	(M) ⁺	1
276	SiGe	(M- ^t Bu) ⁺	56
234	SiGe	(M- ^t Bu, CH ₂ HCM) ⁺	7
161	SiGe	(M ₂ GeNSiMe) ⁺	15
146	SiGe	(MeGeNSiMe) ⁺	28
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	47
116	Si	(^t BuMe ₂ SiH) ⁺	100
74	Si	(Me ₃ SiH) ⁺	95
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	68

Ergebnis:



Versuche 151-154: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-R-5.5-bis(tri-methylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-A) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von i-Propanol (R = Me₃Si (II-2), ^tBuMe₂Si (II-3), ^tBu₂MeSi (II-4)).

Etwa 100 mg (0.1 - 0.3 mmol) des Triazagermacyclopentens (II-A) bzw. des 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopentens (II-34) und i-Propanol, gelöst in 1.5 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den unten angegebenen Temperaturen T jeweils zwei bzw. drei Stunden lang thermolysiert.

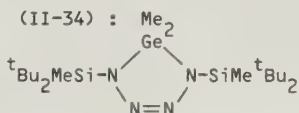
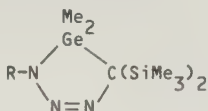
Vers.-Nr.	Ausgangs-verb.	Edukte (mmol) Ausgangs-verb. Me ₂ CHOH (*)	T (°C)	Reakt.-Dauer
151	(II-2)	0.26; 1.4 (1:5.4)	70	2 Std.
152	(II-3)	0.24; 3.1 (1:13)	70	2
153	(II-4)	0.30; 1.3 (1.4.3)	70	2
154	(II-34)	0.17; 1.3 (1:7.6)	120	3

* Stöchiometrie der Ausgangsverbindung zu i-Propanol.

(II-2): R = Me₃Si

(II-3): ^tBuMe₂Si

(II-4): ^tBu₂MeSi



Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal des Diazomethanderivats (Me₃Si)₂C=N=N bzw. von ^tBu₂MeSiN₃ sowie die unten beschriebenen Signale.

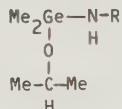
Die Ausbeuten wurden ¹H-NMR-spektroskopisch über das Flächenverhältnis der Produkte zu den Diazomethan bzw. Azidsignalen bestimmt (90 MHz, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers.- Nr.	R	chem.Verschiebung	Zuordnung **	Ausb. (%)	Charakt.
151	Me ₃ Si (II-2)	6.6 11.2 (Me ₃ Si), 27.6 (Me ₂ Ge) 103.7, 109.4 (Me ₂ C)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-58)	100 91	Lit. 44 s.u.
152	^t BuMe ₂ Si (II-3)	6.6 9.0 (Me ₂ Si), 29.3 (Me ₂ Ge) 80.3 (^t Bu) 104.7, 110.8 (Me ₂ C)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-59)	100 81	Lit. 44 s.u.
153	^t Bu ₂ MeSi (II-4)	6.6 -0.6 (Me), 30.5 (Me ₂ Ge) 86.4 (^t Bu) 104.7, 110.6 (Me ₂ C)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂ (II-60)	100 100	Lit. 44 s.u.
154	^t Bu ₂ MeSi (II-34)	-3.8 (Me), 80.1 (^t Bu) 31.7 (Me ₂ Ge) 86.4 (^t Bu) 104.7, 110.6 (Me ₂ C)	^t Bu ₂ MeSiN ₃ (II-60)	100 100	Lit. 37 s.u.

** : (II-58) : R = Me₃Si

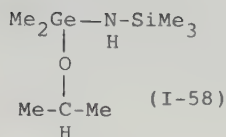
(II-59) : ^tBuMe₂Si

(II-60) : ^tBu₂MeSi



Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels, überschüssigen i-Propanols und gebildeten Diazomethans (Me₃Si)₂CN₂ bzw. Azids ^tBu₂MeSiN₃ verbleibt eine farblose Flüssigkeit. Anschließend destilliert man die nachstehend charakterisierten Produkte (II-58), (II-59) und (II-60) bei RT/ÖV.

Charakterisierung von N-(trimethylsilyl)-N-(2-methylethoxy-
dimethylgermyl)-amin (I-58):



farblose Flüssigkeit

Kp.: RT/ÖV

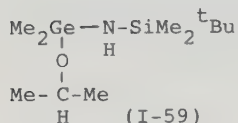
¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	6.1	33.2	verd.		342 (7)
Bz	11.2	27.6	109.4	103.3	331 (7)
Zuordnung:	Me ₃ Si	Me ₂ Ge	Me ₂ C		CH

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
335	SiGe	(M) ⁺	1
279	SiGe	(Me ₂ GeOCH ₂ CH ₃ NHSiMe ₂ ^t Bu) ⁺	64
263	SiGe	(Me ₂ GeOCH ₂ NSiMe ₂ ^t Bu) ⁺	46
221	SiGe	(Me ₂ GeOCHMe ₂ NHSiMe) ⁺	77
179	SiGe	(Me ₂ GeOHNHSiMe) ⁺	100
163	Ge	(Me ₂ GeOCHMe ₂) ⁺	30
119	Ge	(Me ₃ Ge) ⁺	38
73	Si	(Me ₃ Si) ⁺	89
57	C	(Me ₃ C) ⁺	36

Charakterisierung von N-(tert.-Butyldimethylsilyl)-N-(2-methylethoxydimethylgermyl)-amin (I-59):



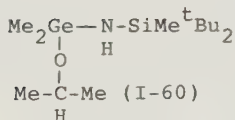
farblose Flüssigkeit

Kp.: RT/ÖV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	5.1	25.6	87.8	verd.	342 (7)
Bz	9.0	29.3	82.3	108.0, 110	330 (7)
Zuordnung:	Me ₂ Si	Me ₂ Ge	^t Bu	Me ₂ C	CH

Charakterisierung von N-(di-tert.-Butylmethylsilyl)-N-(2-methylethoxydimethylgermyl)-amin(II-60):



farblose Flüssigkeit

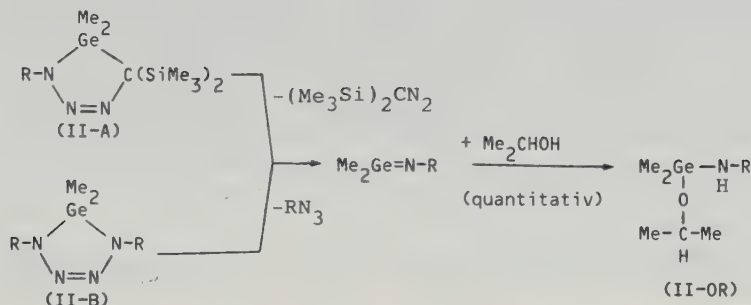
Kp.: RT/HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS				
Et ₂ O	5.1	37.5	87.8	verd.	343 (7)
Bz	6.3	31.7	91.3	105.2, 111.3	335 (7)
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu	Me ₂ C	CH

Ergebnisse:

Die Thermolyse von Triazagermacyclopenten (II-A) bzw. Tetraazagermacyclopenten (II-B) in Gegenwart von i-Propanol führt zur quantitativen Bildung von Verbindungen des Typs (II-OR):



R	(II-A)	(II-B)	(II-OR)
Me ₃ Si	(II-2)	-	(II-58)
^t BuMe ₂ Si	(II-3)	-	(II-59)
^t Bu ₂ MeSi	(II-4)	(II-34)	(II-60)

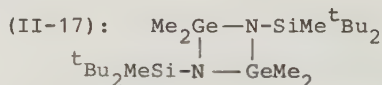
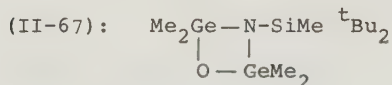
Versuche 155 und 156: Thermolyse von 4.4-Dimethyl-3-di-tert.-butylmethylsilyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) bzw. 5.5-Dimethyl-1.4-bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-34) in Gegenwart von Benzophenon.

Die Ausgangsverbindungen (II-4) bzw. (II-34) und ein 1.7-facher Überschuß an Benzophenon, gelöst in jeweils 1.5 ml Benzol, werden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C (II-4) bzw. 120°C (II-34) jeweils 2 Stunden thermolysiert.

Vers.-Nr.		mmol	Edukte mmol Ph ₂ C=O	Stöchio- metrie
155	(II-4)	0.30	0.52	1:1.7
156	(II-34)	0.18	0.32	1:1.7

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nach der Thermolyse in allen Fällen das Signal von (Me₃Si)₂CN₂ bzw. ^tBu₂MeSiN₃ und die unten beschriebenen Signale (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Vers.- Nr.	chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausb. (%)	Charakt.
155	7.1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	Lit. 44
	-42.4 (MeSi), 99.4 (^tBu)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}=\text{CPh}_2$	47	s.u.
	13.4 (MeSi), 57.9 (Me_2Ge)	(II-67)	28	s.u.
	101.1 (^tBu)			
	-3.6 (MeSi), 61.8 (Me_2Ge)	(II-17)	17	s.Vers. 82-83
	94.0 (^tBu)			
	86.7	?	8	-
156	-0.1 (MeSi), 80.6 (^tBu)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	100	Lit. 37
	-42.1 (MeSi) 99.4 (^tBu)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}=\text{CPh}_2$	53	s.u.
	13.4 (MeSi), 58.1 (Me_2Ge)	(II-67)	36	s.u.
	101.1 (^tBu)			
	86.5	?	11	-



Die Ausbeuten wurden ^1H -NMR-spektroskopisch über das Flächenverhältnis der Produktsignale-zu den Diazomethan- bzw. Azidsignalen bestimmt.

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lsm. und des gebildeten Azids bzw. Diazomethans im ÖV verbleibt ein gelber Rückstand. Anschließend wird bei $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ das gelbe Produkt (II-65) abdestilliert. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan.

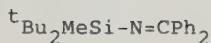
Die Verbindung (II-67) wurde wegen der geringen Menge nur durch ein Massenspektrum nachgewiesen.

Anm.: 1) Bei der Thermolyse beobachtet man eine Farbänderung von farblos nach gelb.

2) Die unbekannte Verbindung ist möglicherweise ein $(\text{Me}_2\text{Ge}=\text{O})$ -Polymeres.

- 3) Ein analog mit 4.4-Dimethyl-3.5.5-tris(trimethylsilyl)-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-2) und Benzophenon in Bz durchgeführter Versuch brachte keine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare $[2+2]$ - bzw. $[2+4]$ -Cycloaddition des Benzophenons in Form des Vierrings bzw. Sechs-Rings. Es wurde nur Polymeres, das Einschleppungsprodukt sowie das Thermolyseprodukt ohne Fänger gefunden (s.Vers.75-79).

Charakterisierung von N-Di-tert.-butylmethyl(silyl)-diphenylketimin (II-65):



(I-65)

gelbe Kristalle

Fp.: 109°C

Sbp.: 80°C/HV

Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NSi}$

	%C	%H	%N
ber.	78.27	9.29	4.15
gef.	78.79	8.67	-

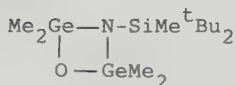
$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Bz	-40.9	102.3	verd.
CCl_4	-54.4	92.2	617 (m), 655 (m)
Zuordnung:	MeSi	^tBu	Ph

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Ion	rel.Int.
337	(M) ⁺	4
322	(M-Me) ⁺	3
280	(M- ^tBu) ⁺	100
238	(Ph ₂ CNSiMe ₂) ⁺	12
222	(Ph ₂ CNSiMe) ⁺	6
208	(Ph ₂ CNSi) ⁺	8
99	(Me ₃ SiNC) ⁺	14
73	(Me ₃ Si) ⁺	9
57	(^tBu) ⁺	8

Charakterisierung von 3-Di-tert.-butylmethylsilyl-2.2.4.4-tetramethyl-1.3.2.4-oxaazadigermacyclobutan
(II-67):



farblose Kristalle

Sbp.: ca. 110°C/HV

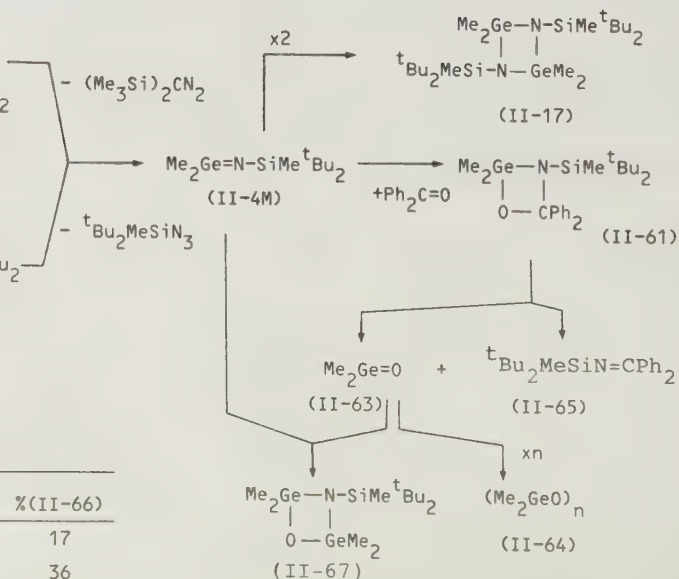
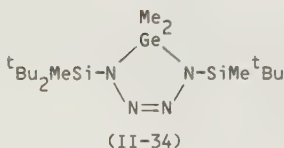
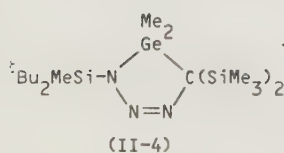
(II-67)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, Raumtemp.):

Lsm.	chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS		
Bz	13.4	58.8	102.1
CCl ₄	11.9	53.2	92.3
Zuordnung:	MeSi	Me ₂ Ge	^t Bu

Massenspektrum (70 eV):

m/z	Isotopenmuster	Ion	rel.Int.
393	SiGe ₂	(M) ⁺	1
378	SiGe ₂	(M-Me) ⁺	6
336	SiGe ₂	(M- ^t Bu) ⁺	15
322	SiGe ₂	(Me ₂ GeNSiMe ^t Bu ₂ GeMe ₂) ⁺	100



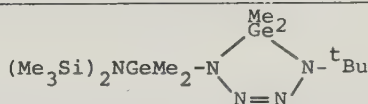
Ausbeute: %	(II-65)	(II-66)
(II-4)	47	17
(II-34)	53	36

Versuch 157: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-trimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-28).

80 mg (0.28 mmol) der Ausgangsverbindung (II-28), gelöst in 1 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 80°C 3 Stunden lang thermolysiert. Bei der Thermolyse kommt es zur Bildung eines Niederschlags. Laut ¹H-NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (90 MHz, chem. Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute (%)	Charakt.
7,5	Me ₃ SiN ₃	72 ^{*)}	s.Lit. 60
23.1 (Me ₃ Si), 61.7 (Me ₂ Ge), 56.6 (Me ₂ Ge), 119.3 (^t Bu)	(II-39)	14	s.Vers. 118

*) (II-39):



Nach Abziehen des Lsm. und des gebildeten Azids Me₃SiN₃ im ÖV verbleibt ein farbloser Rückstand, der sich teilweise in CCl₄ löst. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur 4 Signale bei 14.4 (Me₃Si), 53.9 (Me₂Ge), 59.0 (Me₂Ge) und 121 (^tBu) Hz, die der Verbindung 5,5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-bis(trimethylsilyl)amino-dimethylgermyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclopenten (II-39) zugeordnet werden können.

Anm.: 1) Im Reaktionsgemisch war kein ^tBuN₃ aufzufinden.

- 2) Ein analog durchgeführter Thermolyseversuch mit der Verbindung (II-39) zeigt nach 3 Std./100°C keine Änderung. Weitere 12stündige Thermolyse von (II-39) bei 150°C liefert neben zahlreichen unbekannten Schemen Signalen im ¹H-NMR-Spektrum ein Hauptsignal bei 83.0 Hz: ^tBuN₃, Charakt. s. Lit. 40.

Versuch 158: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-tert.-butyl-4-tert.-butyldimethylsilyl-1.2.3.4.5-tetraazagermacyclophenen (II-33).

120 mg (0.36 mmol) der Ausgangsverbindung (II-33), gelöst in 1.5 ml Benzol, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 130°C 12 Stunden lang thermolysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signalverteilung (90 MHz, chem.Verschiebung in Hz gg. i-TMS):

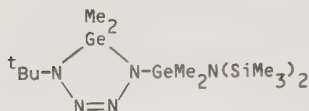
Chem.Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute(%) *	Charakt.
82.5	$^t\text{BuN}_3$	100	Lit. 40
1.5 (Me_2Si), 52.3 (Me_2Ge)	(II-16)	81	s.Vers. 80
10.5,	?	19	-

* Die Ausbeuten beziehen sich auf entstandenes tert.-Butylazid.

Zur Aufarbeitung zieht man bei RT/ÖV alle leichtflüchtigen Produkte ab.

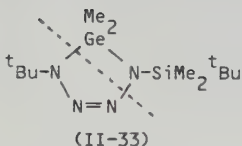
Das Dimerisationsprodukt (II-16) wurde ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Vers. 80).

Anm.: Ein analog durchgeführter Versuch mit Verbindung (II-39) zeigt erst bei 150°C über Nacht das Signal von $^t\text{BuN}_3$ (82.5 Hz) und eine Vielzahl von nicht zuzuordnenden Signalen (vgl. hierzu Versuche 87-89).

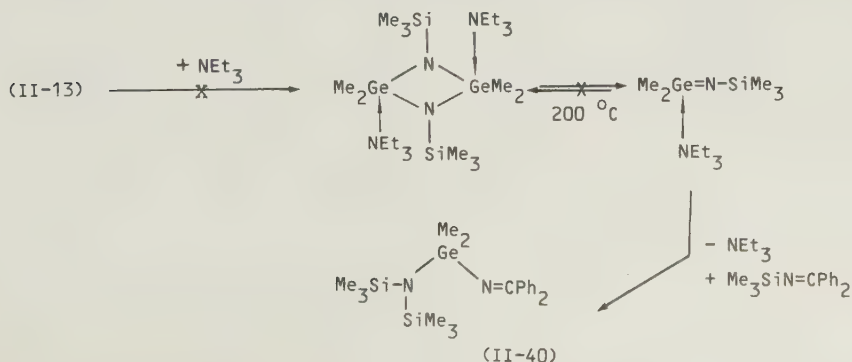


(II-39)

Ergebnis: Die Thermolyse von Verbindung (II-33) verläuft unter Abspaltung von ^{t} Butylazid in ein N-substituiertes Germaketimin, das sofort zum Vierring dimerisiert. Die Abspaltung von $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ unter Bildung des N- ^{t} Butyl-dimethylgermaketimins wird nicht beobachtet.

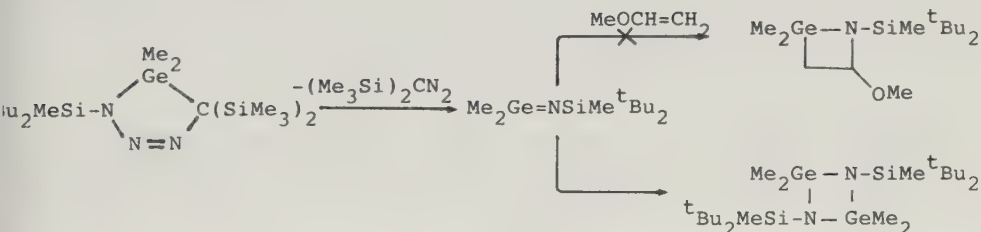


96 mg (0.25 mmol) obiger Verbindung (II-13) und 80 mg (0.31 mmol, Stöchiometrie; 1:1.2) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ werden, gelöst in 1 ml Triethylamin, in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 200°C 47 Stunden thermolysiert. Nach der Thermolyse zeigt das ^1H -NMR-Spektrum keine Änderung.



Versuch 161. Thermolyse von 4.4-Dimethyl-5.5-bis(trimethylsilyl)-3-di-tert.-butylmethylsilyl-1.2.3.4-triazagermacyclopenten (II-4) in Gegenwart von Methylvinylether.

Auf eine Lösung von 0.135 g (0.29 mmol) der Verbindung (II-4) in 1.5 ml Benzol kondensiert man 2.9 mmol (10-facher Überschuß) Methylvinylether. Das Reaktionsgemisch wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C 2Std. lang thermolysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, gg. i-TMS, RT, Benzol) zeigt nur bei -3.6, 62.0 und 94.5 Hz Signale im Flächenverhältnis 1:2:6, die dem Dimeren (II-17) zugeordnet werden können (s.Vers. 82)

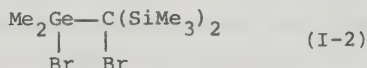


Das aus dem Germatriazolin (II-4) freigesetzte Germaketimin $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ reagiert nicht mit dem Vinylether sondern nur mit sich selbst unter $[2+2]$ -Cycloaddition:

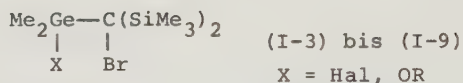
D. ZUSAMMENFASSUNG

I. Darstellung und Reaktivität des Germaethens

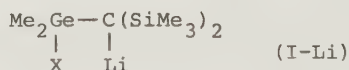
1. Darstellung: Schlüsselverbindung zur Darstellung der verschiedenen Germaethenquellen ist die Verbindung



die durch mehrstufige, in guten Ausbeuten verlaufende Synthesen (vgl. Kap. 1.2.1.1.) zugänglich ist. Daraus können in einfacher Weise am Germanium anders substituierte Verbindungen des Typs



gewonnen werden, aus denen bei tiefen Temperaturen in Diethylether mittels Lithiumorganylen LiR durch Br/Li-Austausch am Kohlenstoff Verbindungen des Typs



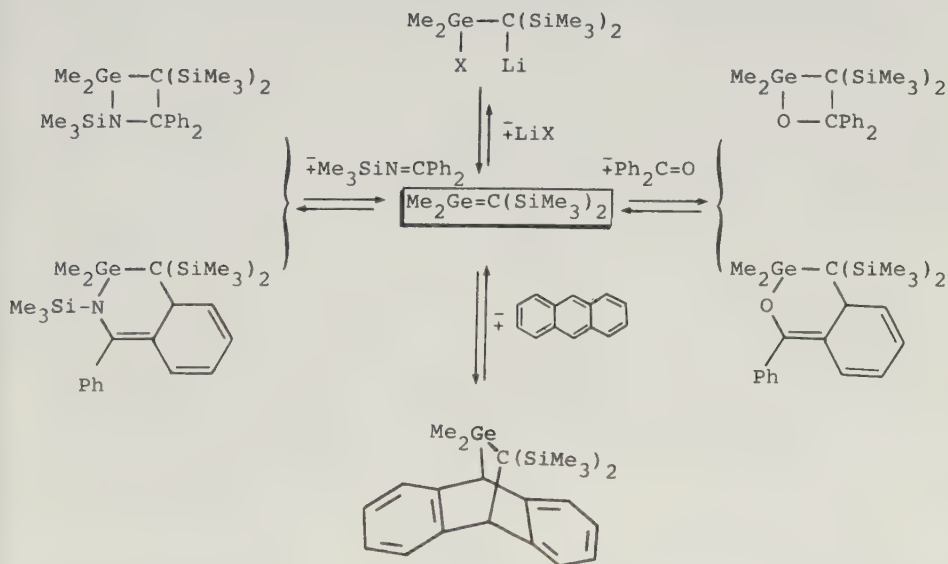
gebildet werden (vgl. Kap. 1.2.1.2.). In Konkurrenz dazu verläuft häufig ein hier unerwünschter X/R -Austausch, dessen Ausmaß stark von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Beim Erwärmen der Br/Li-Austauschprodukte zersetzen sich diese mehr oder weniger rasch (zwischen ca. -100 - +100°C) unter LiX-Eliminierung gemäß



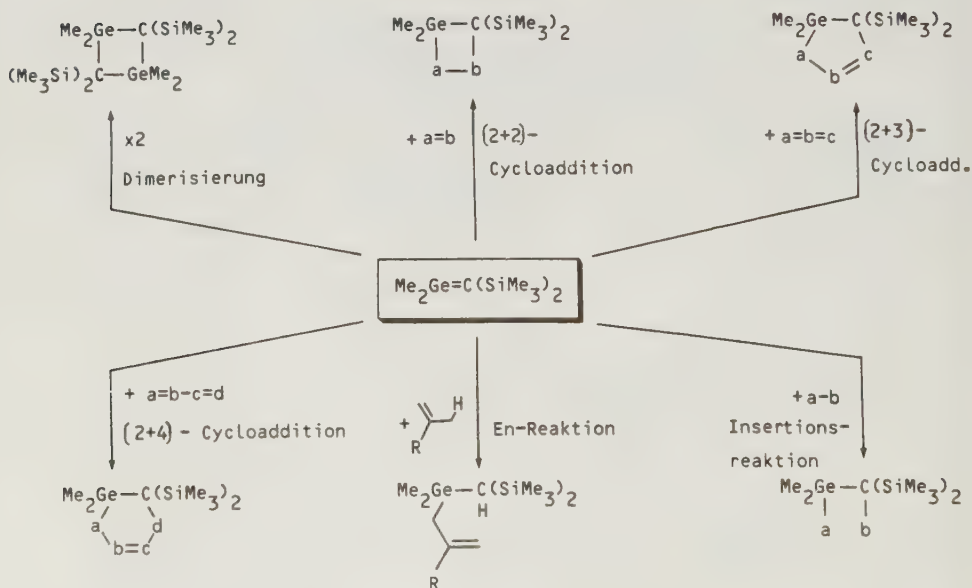
Aus der Reaktion des so freigesetzten Germaethens I-M (bzw. der Quellen I-Li selbst vgl. Kap. 1.3.1) mit weiteren Doppelbindungssystemen, wie z.B. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ oder Anthracen entstehen die ihrerseits wieder als Germaethenquellen nutzbaren [2+2]- oder [2+4]-Cycloadditionsprodukte I-27, I-28 bzw. I-40, I-41 bzw. I-44, die einfacher handhabbar und im Temperaturbereich zwischen RT und $+200^\circ\text{C}$ einsetzbar sind ("Germaethenspeicher" vgl. Kap. 1.2.2.).

Das nachfolgende Schema fasst die aufgefundenen Germaethenquellen zusammen:

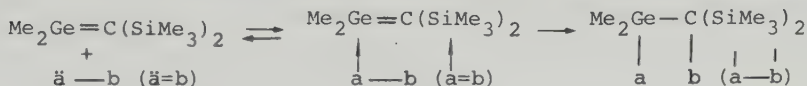


Der Nachweis des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ kann zwingend aus der Natur der aufgefundenen Reaktionsprodukte (siehe auch unten) und insbesondere aus dem Befund geführt werden, daß aus verschiedenen Quellen erzeugtes Germaethen z.B. mit DMB das Diels-Alder bzw. das En-Reaktionsprodukt im gleichen Verhältnis von ca. 10:1 bildet.

2. Reaktivität des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Das Germaethen I-M vermag mit Verbindungen des Typs a-b Insertionsreaktionen, mit Verbindungen des Typs a=b-c-H En-Reaktionen, sowie mit Doppelbindungssystemen der Typen a=b, a=b=c, und a=b-c=d [2+2]-, [2+3]- und [2+4]-Cycloadditionsreaktionen einzugehen (vgl. Kap. 1.3.):

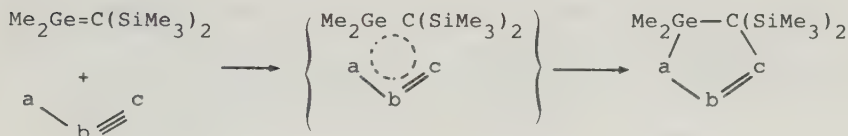


Die Insertionen z.B. in Alkohole RO-H und die [2+2]-Cycloadditionen z.B. mit Vinylether, Ketimin verlaufen zweistufig (vgl.Kap. 1.3.1.) gemäß

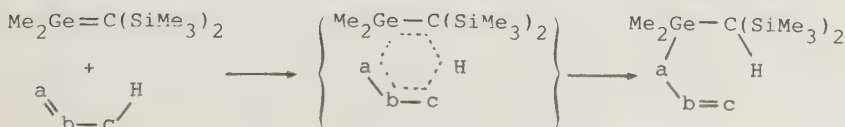
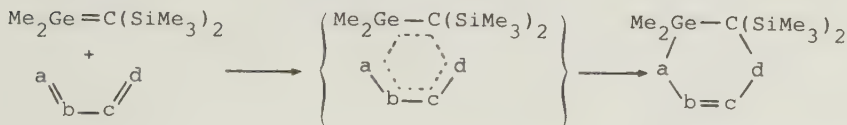


Die Germaethen-Dimerisation ist als Spezialfall einer [2+2]-Cycloaddition aufzufassen.

Die hier erstmals beschriebenen [2+3]-Cycloadditionen mit 1.3-Dipolen $\text{a}=\text{b}=\text{c}$, z.B. Aziden RN_3 oder Distickstoffoxid N_2O verlaufen synchron und führen zu Fünfringen (vgl. Kap. 1.3.2 und 2.2.1)

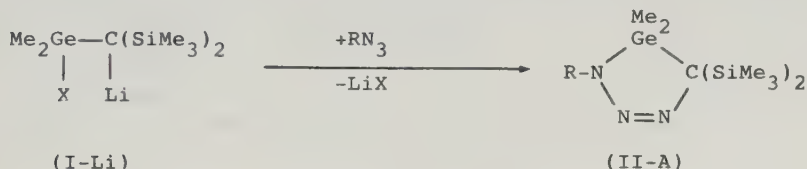


[2+4]-Cycloadditionen mit Dienen $\text{a}=\text{b}=\text{c}=\text{d}$ und ebenfalls neu aufgefundene En-Reaktionen mit Enen $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ verlaufen entsprechend der Regeln von Woodward und Hoffmann orbitalsymmetri- erlaubt, einstufig und synchron; und führen zu Diels-Alder-Reaktionsprodukten (vgl. Kap. 1.3.3.) bzw. offenkettigen En-Reaktionsprodukten (vgl. Kap. 1.3.4.):

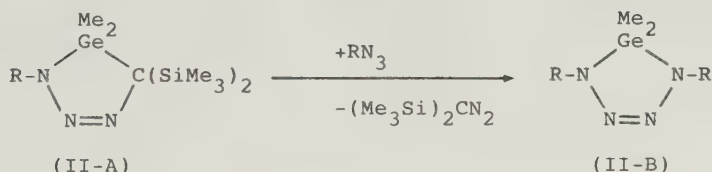


Diese Fünfringe (II-A und II-B) sind demnach ideale, einfach handhabbare Speicher für Germaketimine. Die im Zuge der Ring-spaltungen freigesetzten Germaketimine lassen sich durch ihre typischen Reaktionsprodukte (s.a. unten) bzw. dadurch nachweisen, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls der Triazagermacyclopentene II-A ohne Fänger, bzw. die der Tetraazagermacyclopentene II-B in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ als Germaketimin fänger stets nach 1. Ordnung erfolgt (vgl. Kap. 2.2.1.3. und 2.2.2.3).

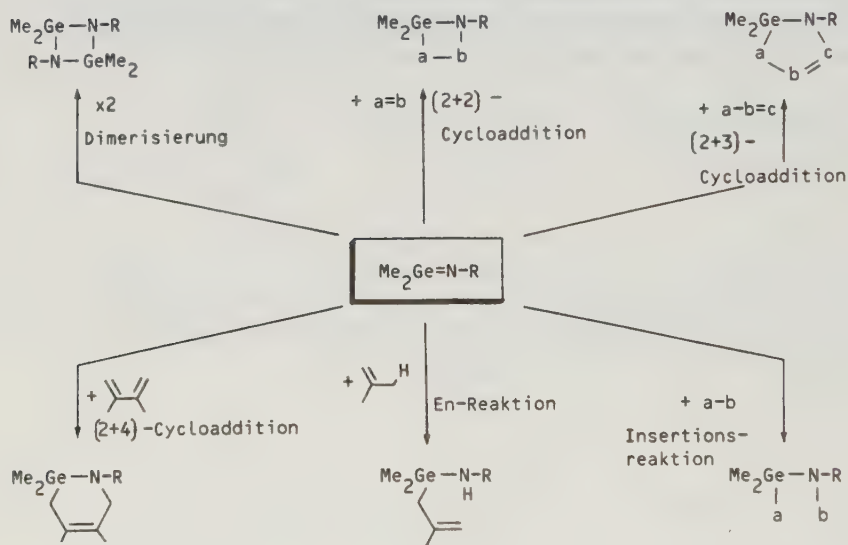
Die Darstellung der Triazagermacyclopentene II-A erfolgt allgemein durch Thermolyse von Germaethenquellen $\text{Me}_2\text{GeXCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von Aziden RN_3 (vgl. Kap. 2.2.1.1.)



Durch Erwärmen der so gebildeten Triazagermacyclopentene II-A in Anwesenheit von Aziden RN_3 lassen sich Tetraazagermacyclopentene II-B gewinnen (vgl. Kap. 2.2.2.1.):



2. Reaktivität von Germaketiminen: Ähnlich wie Germaethene vermögen auch die Germaketimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{SiR}_3$ (II-M) teilweise neuartig mit Einfachbindungssystemen a-b unter Insertion in die a-b-Bindung und mit Doppelbindungssystemen a=b, a=b=c und a=b=c=d unter [2+2]-, [2+3]- und [2+4]-Cycloaddition bzw. mit ungesättigten Verbindungen des Typs a=b-c-H unter En-Reaktion zu reagieren wie das folgende Schema zeigt (vgl. Kap. 2.3.):

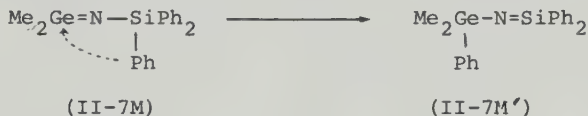


Darüber hinaus fanden sich in der Reaktivität der Germaketimine einige Besonderheiten: Das Germaketimin mit Me_3Si -Substituent am Stickstoff (II-2M) insertiert leicht in die $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ -Bindung entsprechend substituierter Tri- bzw. Tetraazagermacyclopentene, wobei Oligo- bzw. Polymere entstehen (vgl. Kap. 2.2.2.2.).

Bei Germaketiminen des Typs $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{E}\text{Me}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = Si, Ge) wurde ein durch 1.3-Silylgruppenumlagerung gebildetes Isomerisierungsprodukt beobachtet (vgl. Kap. 2.2.1.2.):



Eine Isomerisierungsreaktion ganz anderer Art erfolgt im Falle des Germaketimins mit $\text{R} = \text{SiPh}_3$ (II-7M) gemäß



zum Silaketimin (vgl. Kap. 2.2.1.2.).

Allgemein lassen sich Germaketimine mittels Donatoren (THF, Pyridin, NR_3) unter Adduktbildung stabilisieren (vgl. Kap. 2.2.1.2.)



E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) G.Preiner, Dissertation, Univ.München, 1979
- 2) N.Wiberg, G.Preiner, Angew.Chem. 89,343(1977)
- 3) N.Wiberg, G.Preiner, Angew.Chem. 90,393(1978)
- 4) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, Chem.Ber. 114
- 5) a) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, Chem.Ber. 114,3518(1981)
b) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, G.Fischer, Chem.Ber. 114
3505(1981)
- 6) P.Karampatses, Dissertation, Univ.München, 1985
- 7) P.Jutzi, Angew.Chem. 87,269(1975)
- 8) a) H.Klusik, A.Berndt, Angew.Chem. 95,895(1983); b) B.Glaser, H.Nöth, Angew.Chem. 97,424(1985); c) M.W.Rathke, R.Kow, J.Am.Chem.Soc. 94,6854(1972); d) A.Pelter, B.Singaram, L.Williams, J.W.Wilson, Tetrahedron Lett. 24,623(1983);
e) A.Pelter, B.Singaram, J.W.Williams, ibid. 24,635(1983);
f) P.H.M.Budzelaar, K.Krogh-Iospersen, T.Clark, P.v. Rague Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 107,2773(1985)
- 9) a) H.Nöth, R.Staudigl, H.-U.Wagner, Inorg.Chem. 21,706(1982);
b) H.Nöth, R.Staudigl, Angew.Chem. 93,830(1981); c) H.Nöth, S.Weber, Z.Naturforsch. 38b,1460(1983); d) Q.Johnson, J.Kane, R.Schaeffer, J.Am.Chem.Soc. 98,7614(1970); e) P.Paetzold, C.v.Plotho, G.Schmid, R.Boese, B.Schrader, D.Bougeard, U.Pfeiffer, R.Gleiter, W.Schäfer, Chem.Ber. 117,1089(1984); f) B.Pachaly, R.West, J.Am.Chem.Soc. 107,2987(1985)
- 10) a) L.E.Gulsel'nikov, N.S.Nametkin, Chem.Rev. 79,529(1979)
b) J.Satge, Adv. in Organometal.Chem. 21,241(1982); c) N.Wiberg, J.Organometal.Chem. 273,141(1984)
- 11) a) A.H.Cowley, Polyhedron 3,389(1984); b) A.H.Cowley, J.E. Kilduff, J.G.Lasch, S.K.Mehrotra, N.C.Norman, M.Pakulski, B.R.Whittlesey, J.L.Atwood, W.E.Hunter, Inorg.Chem. 23,2583(1984)
c) D.A.Adamiak, M.Gdaniec, K.Pankiewicz, W.J.Stec, Angew.Chem. 92,578(1980); d) A.J.Ashe,III, M.K.Bahl, K.D.Bomben, W.-T.Chan, J.K.Gimzewski, P.G.Sitton, T.D.Thomas, J.Am.Chem.Soc. 101,1764 (1979); e) A.H.Cowley, J.G.Lasch, N.C.Norman, M.Pakulski, B.R.Whittlesey, J.Chem.Soc.Comm., 881(1983); A.H.Cowley, J.E.Kilduff, S.K.Mehrotra, N.C.Norman, M.Pakulski, J.Chem.Soc. Commun., 528(1983); g) R.Appel, A.Westerhaus, Angew.Chem. 92, 578(1980); h) R.R.Ford, B.-L.Robert, R.J.Thoma, Inorg.Chem. 24, 1993(1985)
- 12) a) N.Kuhn, H.Schumann, J.Organometal.Chem. 288,C51(1985)
b) O.Scheidsteger, G.Huttner, K.Dehnicke, J.Pebler, Angew. Chem. 97,434(1985); c) D.H.Wadsworth, M.R.Detty, B.J.Murray, H.Weidner, U.F.Haley, J.Org.Chem. 49,2679(1984)
- 13) IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Pergamon, Oxford 1979
- 14) N.S.Nametkin, V.M.Vdovin, L.E.Gulsel'nikov, V.I.Zav yalov, Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Khim. 584(1966)
- 15) N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, R.L.Ushakova, V.Yu.Orlov, O.V.Kuz min, V.M.Vdovin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 194,1096(1970)

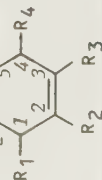
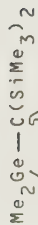
- 16) T.J.Barton, E.A.Kline, P.M.Garvey, J.Am.Chem.Soc. 95,3078(1973)
- 17) G.Bertrant, P.Mazerolles, J.Ancelle, Tetrahedron 37,2459(1981)
- 18) a) T.J.Barton, Pure & Appl.Chem. 52,615(1980); b) T.J.Barton, S.K.Hoekman, J.Am.Chem.Soc. 102,1584(1980)
- 19) P.Riviere, A.Castel, J.Satge, J.Am.Chem.Soc. 102,5415(1980)
- 20) a) D.Seyferth, J.L.Lefferts, J.Organometal.Chem. 116,257(1976); b) D.Seyferth, J.L.Lefferts, J.Am.Chem.Soc. 96,6237(1974)
- 21) G.Märkl, D.Rudnick, Tetrahedron Lett. 21,1405(1980)
- 22) G.Bertraud, P.Mazerolles, J.Ancelle, Tetrahedron 37,2459(1981)
- 23) a) T.Kudo, S.Nagase, Chem.Phys.Letters 84,375(1981); b) B.G. Gowenlock, J.A.Hunter, J.Organometal.Chem. 111,171(1976) c) B.G.Gowenlock, J.A.Hunter, J.Organometal.Chem. 140,265(1977) d) S.Nagase, T.Kudo, Organometallics 3,324(1984)
- 24) G.Trinquier, J.-C.Barthelat, J.Satge, J.Am.Chem.Soc. 104, 5931(1982)
- 25) J.D.Goddard, Y.Yoshoka, H.F.Schaefer III, J.Am.Chem.Soc. 102, 7644(1980)
- 26) a) Y.Yoshioka, H.F.Schaefer III, J.Am.Chem.Soc. 103,7366(1981) b) M.D.Curtis, J.Organometal.Chem. 60,63(1973); c) M.S.Gordon, J.Am.Chem.Soc. 104,4352(1982); d) P.H.Blustin, J.Organometal. Chem. 105,161(1976); e) O.P.Strausz, R.K.Gosavi, Chem.Phys. Letters 58,43(1978); f) H.B.Schlegel, B.Coleman, M.Jones, Jr., J.Am.Chem.Soc. 100,6499(1978); g) G.Trinquier, J.-P.Malrieu, J.Am.Chem.Soc. 103,6313(1981)
- 27) E.Lindner, K.Schardt, J.Organometal.Chem. 81,145(1974)
- 28) C.Eaborn, "Organosilicon Compounds", Butterworths, Band XII 1, 53 ff
- 29) O.Schieda, Dissertation, Univ.München, 1983
- 30) H.Köpf, Dissertation, Univ.München, 1985
- 31) E.B.Norsoph, B.Coleman, M.Jones Jr., J.Am.Chem.Soc. 100, 994(1978)
- 32) D.Seyferth, R.L.Lamberth, E.M.Hanson, J.Organometal.Chem. 24, 647(1970)
- 33) E.Müller, D.Ludsteck, Chem.Ber. 87,1887(1954)
- 34) D.R.Parker, L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 98,618(1976)
- 35) M.Weidenbruch, H.Pesel, Z.Naturforsch. 33b,1465(1978)
- 36) P.M.Nowakowski, L.H.Sommer, J.Organometal.Chem. 178,95(1979)
- 37) N.Wiberg, F.Raschig, R.Sustman, Angew.Chem. 74,388(1962)
- 38) J.S.Thayer, R.West, Inorg.Chem. 3,406(1964)
- 39) N.Wiberg, B.Neruda, Chem.Ber. 99,740(1966)
- 40) L.W.Breed, R.L.Elliot, J.Organometal.Chem. 11,447(1968)
- 41) V.F.Mironov, A.L.Kravchenko, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 6, 1026(1965)

- 42) B.Lepeska, V.Chvalovsky, Collection Czechoslov.Chem. Commun. 35,261(1970)
- 43) Chem.Abstr. 63,83921 (1965)
- 44) D.Syferth, T.J.Flood, J.Organometal.Chem. 29,C25(1971)
- 45) K.Betka, J.Grobe, J.Organometal.Chem. 210,19(1981)
- 46) C.A. 68,105647
- 47) R.Zablotua, Bull.Acad.Polon.Sci.,ser.Chim. 12,475(1964); CA 62,1311
- 48) J.A.Miller, Tetrahedron Lett. 34,2959(1975)
- 49) N.N.Greenwood, The Chemistry of Gallium, Adv.Inorg.Radiochem. 5,91(1963)
- 50) L.Lochman, J.Pospisil, D.Lim, Tetrahedron Lett. 1966,257
- 51) U.Wannagat, H.Niederprüm, Chem.Ber. 94,1540(1961)
- 52) "Handbuch d. präp. anorg. Chem." (G.Brauer, Hrog.) Enke-Verlag, Stuttgart, 1978, S.721
- 53) E.Kühnel, Dissertation in Vorberieitung
- 54) a) R.Huisgen, Angew.Chem. 75,604(1963); b) R.Huisgen, J.Org. Chem. 33,2291(1968); c) R.Huisgen, J.Org.Chem. 41,403(1976)
- 55) F.M.Beringer, J.A.Farr, Jr., S.Sands, J.Am.Chem.Soc. 75, 3984(1953)
- 56) A.N.Nesmejanov, V.N.Drozd, V.A.Sazuova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 150,321(1963)
- 57) O.Diels, K.Alder, Justus Liebigs Ann.Chem. 460,98(1928)
- 58) R.B.Woodward, Hoffmann, Angew.Chem. 81,797(1969)
- 59) a) J.Sauer, Angew.Chem. 79,76(1967); b) J.Sauer, R.Sustman, Angew.Chem. 92,773(1980)
- 60) R.Huisgen, J.P.Ortega, Tetrahedron Lett. 1978,3975
- 61) a) K.N.Houk, Acc.Chem.Res. 8,361(1975); b) K.N.Houk, J.Am.Chem. Soc. 95,4092(1973); c) I.Fleming, J.P.Michael, Tetrahedron Lett. 15,1313(1978); d) P.V.Alston, J.Org.Chem. 43,1864(1978) e) O.Eisenstein, J.M.Lefour, N.T.Anh, R.F.Hudson, Tetrahedron 33,523(1977)
- 62) P.V.Alston, R.M.Ottenbrite, J.Org.Chem. 40,1111(1975)
- 63) H.M.R.Hoffmann, Angew.Chem. 81,597(1969)
- 64) M.Riviere-Baudet, P.Riviere, J.Satge, J.Organometal.Chem. 154,623(1978)
- 65) G.Wagner, Diplomarbeit Univ. München 1980
- 66) N.Wiberg, G.Fischer, P.Karampatses, Angew.Chem. 96,58(1984)
- 67) J.Satge, J.Barrau, A.Castel, C.Couret, G.Dousse, J.Escudie, H.Lavayssiere, P.Riviere, M.Riviere-Baudet, Organometal.Cood. Chem.Germanium, Tin, Lead, Int.Conf., 3rd,1980 Abstracts, p.14 (1980)
- 68) J.Satge, J.Barrau, A.Castel, C.Couret, G.Dousse, J.Escudie, H.Lavayssiere, P.Riviere, M.Riviere-Baudet, Abstr.Int.Conf. Organomet.Chem., 9th,1979 P.A 35(1979)

- 69) P.Riviere, A.Cazes, A.Castel, M.Riviere-Baudet, J.Satge, J.Organometal.Chem. 155,C58(1978)
- 70) M.Riviere-Baudet, P.Riviere, J.Satge, G.Lacrampe, Recl.Trav.Chim.Pays-Bas 98,42(1979)
- 71) A.Baceireds, G.Bertraud, P.Mazerolles, Tetrahedron Litt. 2553(1981)
- 72) P.Riviere, M.Riviere-Baudet, A.Castel, J.Satge, Bull.Soc. Chim.Fr.No 11-12,34(1980)
- 73) G.Lacrampe, H.Lavayssiere, M.Riviere-Baudet, J.Satge, Red.Trav.Chim.Pays-Bas
- 74) R.Huisgen, J.Sauer, M.Seidel, Chem.Ber.94,2503(1961); R, Huisgen, C.Axen, H.Seidl, Chem.Ber. 98 ,2966(1965)
- 75) G.Wagner, Dissertation, Univ.München 1985
- 76) J.C.Tai, N.L.Allinger, J.Am.Chem.80C.98,7928(1976)
- 77) E.Kühnel,Dissertation in Vorbereitung
- 78) E.M.Kaiser, C.R.Hauser,J.Org.Chem.33,3402(1968)

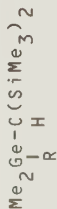
F: A N H A N G

Tab. 8	^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter Diels-Alder- Produkte	C2
Tab. 9	^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter En-Produkte	C2
Abb.	^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter Diels-Alder- Produkte	C3
	^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter En-Produkte	C4



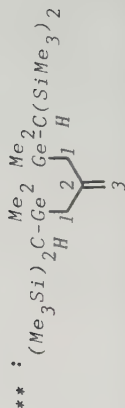
Tab.8 ^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter Diels-Alder-Produkte

R_1	R_2	R_3	R_4	Me_3Si	Me_2Ge	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	R_1	R_2	R_3	R_4
H	H	H	H	1.56	1.08	10.50	139.16	139.80	26.88	3.10	-	-	-	-
Me	H	H	H	3.25 4.93	1.60 2.18	17.44	129.54	137.49	23.59	1.60	33.57	-	-	-
H	Me	H	H	1.62	1.02	16.54	112.12	123.18	26.59	1.02	-	29.68	-	-
H	H	Me	H	1.43	0.96	21.27	123.04	136.48	27.28	3.88	-	-	27.89	-
Me(t)	H	H	Me(t)	3.10 5.30	14.02 15.24	22.88	135.13	136.18	30.87	-1.44 0.96	22.30	-	-	34.04
H	Me	Me	H	1.44	0.80	4.68	127.04	128.04	29.74	0.43	-	24.04	35.06	-



Tab.9 ^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter En-Produkte

R	Me_3Si	Me_2Ge	CH	C-1	C-2(C-2')	C-3(C-3')	C-4
	3.12	0-18	2.52	26.52	135.69	112.40	-
	3.15	1.14	0.02	24.97	144.41	108.28	30.65
	3.10 3.24	0.45 2.75	1.97	17.97	133.58(129.06)	129.17(124.83)	25.31
	3.11 3.24	0.45 3.16	2.86	13.21	131.66(124.25)	129.79(121.69)	25.75
**	3.21	1.14	1.14	30.89	146.14	105.48	-



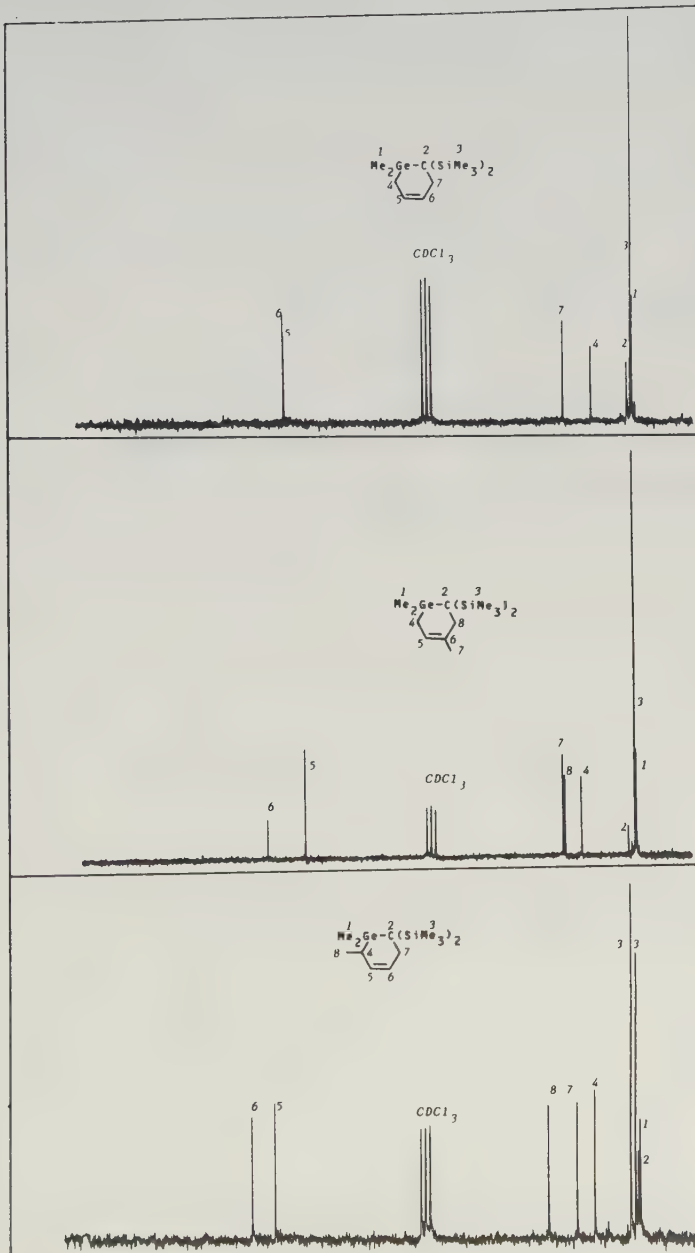


Abb. ^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter Diels-Alder-Produkte

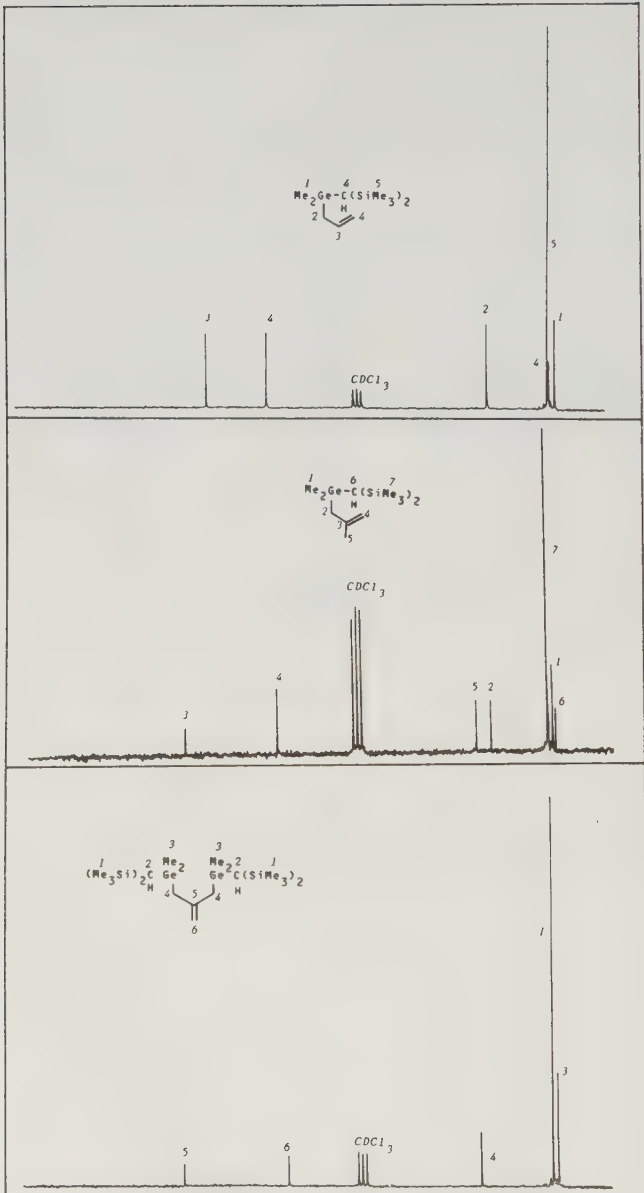


Abb. ^{13}C -NMR-Spektren synthetisierter En-Produkte

Lebenslauf

Chung-Kyun K i m

- 10.5.1949 Geboren in Kwang-Yang, Südkorea
 Eltern: Young-Woo Kim, Landwirt
 Wuan-Ae Kim, geb. Chung, Hausfrau
- 3.1956 - 2.1962 Volksschule in Kwang-Yang
- 3.1962 - 2.1965 Junior High School in Kwang-Yang
- 3.1965 - 2.1968 Senior High School in Soon-Chan
- 3.1970 - 2.1977 Studium der Chemie an der Sung-Kyun-Kwan-Universität in Seoul, Abschluß: B.S.
- 7.1973 - 3.1976 Grundwehrdienst
- 3.1978 - 2.1980 Graduate School an der Sung-Kyun-Kwan-Universität
 Abschluß: M.S.
- 3.1977 - 9.1980 wissenschaftliche Hilfskraft an der Sung-Kyun-Kwan-Universität
- 12.1980- 7.1982 Kontaktstipendiat an der LMU München
- 1.1981 - 6.1981 Sprachkurse an der LMU München
- 9.1982 Promotionszulassungsprüfung
- 9.1982 -10.1985 Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie
 der Universität München unter Anleitung von Prof.
 Dr. N. Wiberg
12. 1984 Verheiratung mit der Musikerin Eun-Ju Kim, geb.
 Kim
- 11.1985 Geburt unseres Sohnes Clemens

